

SÉRIE A, N° 2509

N° D'ORDRE :
3381

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GRÉGOIRE KALOPISSIS

PREMIÈRE THÈSE :

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DE L'ACÉNAPHTÈNE

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 4 Juin 1952, devant la Commission d'examen

MM. H. GAULT, *Président*
C. FROMAGEOT
G. CHAMPETIER } *Examineurs*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde
VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-&-O.)

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH	T	Zoologie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	KASTLER	T	Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	EPHRUSSI	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	BAUER	T	Chimie-Physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	RIVIÈRE	T	Géologie (P. C. B.).
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P. C. B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T	Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS	T	Evolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF		Optique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET	T	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN	T	Biologie animale (P. C. B.).
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHORN		Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.).
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{me} CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
AUBEL	T	Chimie biologique.	THELLIER		Physique du Globe.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	AUDUBERT		Electrochimie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	L'HÉRITIER		Génétique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	GRIVET	T	Radio Electricité.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	PONCIN		Mécanique des fluides.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	QUELET		Chimie (P. C. B.).
WYART	T	Minéralogie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	JUNG	T	Pétrographie.
MONNIER		Physiologie générale.	TRILLAT		Physique (P. C. B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	WIEMANN		Chimie (P. C. B.).
ROCARD	T	Physique.	LICHNEROWICZ		Mathématiques générales.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	JACQUINOT	T	Physique (P. C. B.).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
FAVARD	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du Globe.	AMIEL		Chimie (P. C. B.).
			HOCART		Minéralogie.
			MACHEBOEUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU		Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY		Biologie animale (P. C. B.).
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P. C. B.).
			GUINIER		Physique (P. C. B.).
			JOST		Biologie (P. C. B.).

Secrétaire Ch. MONIER

SÉRIE A, N° 2509

N° D'ORDRE :
3381

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GRÉGOIRE KALOPISSIS

PREMIÈRE THÈSE :

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DE L'ACÉNAPHTÈNE

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 4 Juin 1952, devant la Commission d'examen

MM. H. GAULT, *Président*

C. FROMAGEOT }
G. CHAMPETIER } *Examineurs*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde
VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-&-O.)

1952



A MON FRÈRE GEORGES.

A MES PARENTS ET MES FRÈRES.

A MA FEMME.

A MON MAÎTRE HENRY GAULT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

Hommage de ma profonde gratitude.

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DE L'ACÉNAPHTÈNE

INTRODUCTION

Ce travail apporte une contribution à l'étude de la chimie de l'acénaphène.

L'acénaphène a été découvert en 1867 par Berthelot, qui l'a isolé du goudron de houille et également préparé par la suite par action de l'acétylène sur le naphthalène, au rouge sombre.

D'autres expérimentateurs, par la suite, ont confirmé et étendu ses recherches sur cet hydrocarbure. On peut citer, entre autres, les travaux de A. Behr et Van Dorp, Blumenthal, Bamberger, Liebermann et surtout de Graebe et ses collaborateurs. Mais si par ces travaux, qui remontent aux environs de 1900, la constitution de l'acénaphène a pu être établie d'une façon certaine, l'étude de son comportement chimique restait et reste encore beaucoup moins développée que celle du naphthalène, auquel il se rattache directement. Nous croyons qu'une des principales causes de ce fait doit être attribuée aux difficultés de l'extraction de l'acénaphène, des fractions de distillation 250-300°, des goudrons de houille, de sorte que le produit n'a été commercialisé qu'assez récemment. Néanmoins, diverses possibilités d'applications techniques ont été étudiées et parfois même mises en pratique, comme c'est le cas pour les colorants du type : Ecarlate Ciba G, thioindigo écarlate 2G et le rouge Ciba R.

Je veux signaler, pour terminer, les nombreuses et très intéressantes recherches, faites depuis 1935, aussi bien sur le plan théorique que synthétique, par Fieser et ses collaborateurs, et tout récemment par Buu-Hoï et coll., ainsi que par W. Bachman et coll.

Le but que nous nous sommes proposé dans notre travail, était d'étudier les possibilités d'utilisation de l'acénaphène, comme point de départ pour la synthèse de quelques dérivés, qui, par leur similitude de structure avec d'autres composés déjà étudiés [1, 2, 3], pouvaient présenter une activité pharmacodynamique analogue, plus spécialement, à celle des hormones végétales et des œstrogènes.

Notre travail est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est un exposé de nos recherches sur quelques dérivés halogénés de l'acénaphène qui nous ont conduit à la synthèse des composés suivants : dibromo-1,5 et 2,5 acénaphène, acétate de bromo-5 acénaphénol-1 et -2, bromo-5 acénaphénol-1 et -2, bromo-5 acénaphénone-1 et -2, méthoxy-1 bromo-5 acénaphène, bromo-5 dibromo-2,2 acénaphénone-1.

Le deuxième chapitre rassemble nos recherches sur la synthèse de quelques acides acénaphéniques : bromo-5 acénaphène-1 acétique, bromo-5 acénaphène-1 propionique, acénaphétoxy-5 acétique, méthoxy-1 acénaphène-5 carboxylique et sur les résultats auxquels leur étude physiologique, du point de vue des propriétés phytohormonales, a donné lieu.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons la synthèse de quelques nouveaux dérivés de l'hydrocarbure tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène, des : céto-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène, hydroxy-1 tétrahydro-1,2,3,4-méthylène-4,5 phénanthrène, bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène et hydroxy-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène.

Dans le quatrième chapitre enfin nous avons groupé les résultats d'une étude spectroscopique comparée de divers dérivés méthylés de l'acénaphène et du naphthalène, dans le but de constater s'il existe un « effet péri » des groupements méthyléniques comparable à celui récemment observé [4], dans le cas des dérivés halogénés de divers hydrocarbures aromatiques.

Ces recherches ont été effectuées dans le Laboratoire du Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée (Bellevue), sous la direction de M. H. Gault, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Je me permets de lui exprimer ici mon respectueux attachement et ma profonde reconnaissance

d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et me guider pendant toute la durée de mes études.

Il m'est particulièrement agréable de dire ici, à mon Maître, à qui je dois ma formation de chimiste organicien, que les années que j'ai passées dans son laboratoire, constitueront pour moi un des plus chers souvenirs de ma carrière.

Que MM. les professeurs G. Champetier et C. Fromageot veuillent bien agréer mes respectueux remerciements, pour l'honneur qu'ils m'ont fait, en acceptant de faire partie du jury de ma thèse.

A l'Institut français d'Athènes et, en particulier,

à son Directeur M. O. Merlier, à qui je dois d'avoir pu poursuivre mes études en France, je tiens à exprimer ici ma plus vive reconnaissance.

Ma gratitude va aussi au Centre National de la Recherche Scientifique pour le soutien matériel qu'il m'a accordé au cours de ce travail, en m'accueillant parmi ses chercheurs.

Je tiens, enfin, à remercier tout particulièrement M. J. Gilbert, aide-technique au C.N.R.S., pour le concours dévoué et efficace qu'il m'a apporté tout au long de mes recherches, ainsi que M^{lle} G. Ghilardi pour sa contribution aux recherches sur les polyméthylnaphtalènes, étudiés dans ce travail.

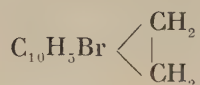
CHAPITRE PREMIER

SUR QUELQUES NOUVEAUX DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE L'ACÉNAPHTÈNE

Les composés ayant servi de point de départ aux recherches que nous décrivons dans ce chapitre, ont été : le bromo-5 acénaphène et l'acénaphénol-1⁽¹⁾ produits obtenus directement à partir de l'acénaphène.

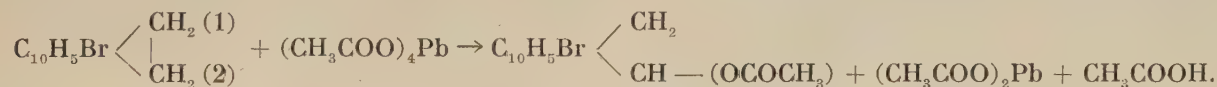
I. SYNTHÈSES

A PARTIR DU BROMO-5 ACÉNAPHTÈNE :



Le bromo-5 acénaphène a été préparé pour la première fois par Blumenthal [5], par bromuration de l'acénaphène en milieu étheré. Graebe [6] a, par la suite, amélioré les rendements, en utilisant comme solvant le chloroforme et en effectuant la bromuration au reflux. Tout récemment Nightingale et Brooker [7] l'ont obtenu en effectuant la bromuration dans l'alcool absolu à chaud et enfin Buu-Hoï [8] par action du bromosuccinimide.

Le bromo-5 acénaphène, utilisé au cours de nos recherches, a été préparé, soit d'après la méthode



MODE OPÉRATOIRE

Bromo-5 acénaphène ..	14 g (0,06 mol.)
Tétracétate de plomb...	27 g (0,06 mol.)
Acide acétique cristall. .	50 cm ³

Le mélange du bromo-5 acénaphène et du tétracétate de plomb dans l'acide acétique est porté et maintenu à l'ébullition pendant quatre heures. Après refroidissement, on le verse dans l'eau et extrait à l'éther l'huile rouge qui se sépare.

La solution étherée est lavée à l'eau, avec une

de Graebe, soit suivant la méthode générale que nous avons employée pour la bromuration de divers dérivés acénaphéniques, c'est-à-dire action du brome à froid sur l'acénaphène, en suspension dans l'acide acétique. L'acénaphène entre peu à peu en solution. En abandonnant le mélange réactionnel à lui-même, pendant quelques heures, la plus grande partie du bromo-5 acénaphène formé, précipite en beaux cristaux blancs, très purs, qu'on sépare par filtration. Par dilution des eaux-mères acétiques, on récupère le restant du bromo-5 acénaphène que l'on rectifie (Eb : 335°, picrate F : 137°) Rdt : 75-80 %.

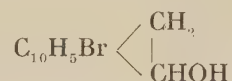
Nos études ont porté plus particulièrement sur les réactions suivantes :

1. Action du tétracétate de plomb sur le bromo-5 acénaphène. Acétate de bromo-5 acénaphénol-2; bromo-5 acénaphénol-2 ; bromo-5 acénaphénone-2.

a) Acétate de bromo-5 acénaphénol-2

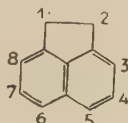
solution de bicarbonate de sodium et de nouveau à l'eau. Après le traitement habituel, l'acétate brut obtenu est distillé sous pression réduite. La fraction 159-160°/1,2 mm est constituée par l'acétate pur, qui se présente sous forme d'un liquide jaune. On recueille 13 g d'acétate (Rdt : 75 %).

b) Bromo-5 acénaphénol-2



L'acétate de bromo-5 acénaphénol-2 ainsi préparé, est dissous dans 40 cm³ de méthanol et la solution est chauffée au reflux pendant une heure avec une solution de 2 g de soude dans 15 cm³ d'eau. Le bromo-5 acénaphénol-2 commence à se déposer presque immédiatement. Après refroidisse-

(1) La numérotation du noyau acénaphénique retenue dans ce travail est la suivante :



ment, on filtre et obtient ainsi 10,7 g de bromo-5 acénaphténo-2 brut.

Après deux recristallisations dans le benzène, on l'obtient sous forme d'aiguilles blanches (5 g) fondant à 136°.

Le mélange avec le bromo-5 acénaphténo-1 (voir sa préparation page 15) fond à 131° (P.F. du bromo-5 acénaphténo-1 : 163°).

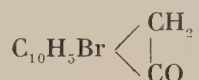
Finalement après six recristallisations dans le benzène, le point de fusion monte à 148-149° (P.F. du mélange de deux acénaphténo-1 : 135-136°).

Dosage de brome :

Calculé pour $C_{12}H_9OBr$ Br % : 32,21

Trouvé Br % : 32,9 et 32,5

c) Bromo-5 acénaphténone-2



Le bromo-5 acénaphténo-2 est oxydé par l'acide chromique. Dans un petit ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre, on introduit 1 g de bromo-5 acénaphténo-2 en suspension dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable et on ajoute, par une ampoule à brome, goutte à goutte, une solution d'anhydride chromique (0,8 g) dans un minimum d'eau et diluée avec 5 cm³ d'acide acétique cristallisable. Pendant toute l'opération on maintient la température, par refroidissement extérieur, aux environs de 30°. Le mélange réactionnel est agité et la température maintenue à 30° pendant encore une heure.

On verse ensuite dans l'eau et filtre le précipité formé. Le produit obtenu est soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. On obtient ainsi le bromo-5 acénaphténone-2, solide blanc, qui recristallisé dans l'alcool, fond à 132-133°.

Dosage de brome :

Calculé pour $C_{12}H_7OBr$ Br % : 32,28

Trouvé Br % : 32,88 et 33,19

2. Action du tribromure de phosphore sur le bromo-5 acénaphténo-2. Dibromo-2,5 acénaphténe.

Ayant obtenu (voir page 13) par bromuration de l'acénaphténo-1, le dibromo-1,5 acénaphténe, il nous a paru intéressant de compléter cette série des divers dérivés dibromés, par la synthèse du dibromo-2,5 acénaphténe. Dans ce but, nous avons fait

agir le tribromure de phosphore sur le bromo-5 acénaphténo-2 en suspension dans l'éther.

MODE OPÉRATOIRE

On forme une suspension de 1 g de bromo-5 acénaphténo-2 dans 50 cm³ d'éther anhydre que l'on introduit dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome. On ajoute alors goutte à goutte, 1 g de tribromure de phosphore dilué avec un peu d'éther. Le ballon est refroidi extérieurement par de l'eau. Le bromo-5 acénaphténo-2 entre peu à peu en solution. Quand l'addition du tribromure de phosphore est terminée, on laisse le mélange reposer pendant une heure à la température ordinaire. On le traite ensuite par l'eau et décante. La couche étherée est lavée à l'eau, avec une solution de bicarbonate de sodium, de nouveau à l'eau et séchée sur sulfate de soude. Par évaporation de l'éther, on obtient, avec des rendements presque quantitatifs, le dibromo-2,5 acénaphténe, qui, recristallisé dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique, se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 100-101° (point de fusion du mélange avec le dibromo-1,5 acénaphténe : 75°).

Dosage de brome :

Calculé pour $C_{12}H_8Br_2$ Br % : 51,28

Trouvé Br % : 51,02 et 50,75

3. Oxydation du dérivé organomagnésien mixte du bromo-5 acénaphténe. Acénaphténo-5

L'organomagnésien mixte du bromo-5 acénaphténe a été obtenu et étudié pour la première fois par Grignard, Bellet et Courtot [9], qui ont obtenu, par carbonatation consécutive, l'acide acénaphténo-5 carboxylique, avec des rendements de 40 %.

Au cours de nos recherches nous avons eu souvent l'occasion de préparer des dérivés organomagnésiens mixtes des composés acénaphténo-5 bromés dans le noyau. Nous avons constaté que cette formation est assez difficile et lente et que les rendements sont généralement faibles lorsque la durée du contact de l'halogénure avec le magnésium est trop courte.

Voici le mode opératoire que nous avons généralement adopté :

Dans un ballon à quatre tubulures, muni d'un tube adducteur d'hydrogène sec, d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigé-

rant à reflux surmonté d'un tube à chlorure de calcium + chaux sodée, on introduit 4,1 g de magnésium sec en poudre (0,13 at. + 30 % d'excès), que l'on couvre avec de l'éther. On amorce avec un cristal d'iode et du bromure d'éthyle et la réaction, une fois amorcée, on ajoute goutte à goutte, par l'ampoule une solution de 27,5 g (0,08 mol.) de bromo-5 acénaphène, dans un mélange de 150 cm³ d'éther et de 100 cm³ de benzène additionné de 5 g (0,05 mol.) de bromure d'éthyle. La réaction est constamment maintenue au reflux par chauffage sur bain-marie. L'addition de l'halogénure dure environ deux heures. Après l'addition, on continue le chauffage pendant dix heures.

La solution de l'organomagnésien est alors colorée en brun foncé intense.

Oxydation. — Dans la solution de l'organomagnésien ainsi préparée, refroidie à — 10, — 5°, on fait passer un courant d'oxygène sec, jusqu'à refus (durée : une heure environ).

On hydrolyse ensuite par de l'eau glacée, puis avec une solution d'acide sulfurique à 20 %. On constate, à ce moment, une fluorescence intense, vert-jaune. On épuise à l'éther et la courbe étherée, lavée à l'eau, est traitée à trois reprises par une solution de soude à 10 %, de façon à former l'acénaphénate de sodium.

De la solution aqueuse de l'acénaphénate, il précipite par acidification, 3,5 g d'acénaphénol-5 brut (F. : 115°), que l'on purifie par distillation sous pression réduite. Il passe vers 170°/3 mm et se solidifie en un produit blanc, qui, recristallisé

dans l'hexane, se présente en aiguilles blanches et fond à 125-126°. Rdt : 17 %.

Note. — La solution étherée, après traitement habituel, abandonne un mélange d'acénaphène et de bromo-5 acénaphène n'ayant pas réagi, dans les proportions d'à peu près 3/1. La présence de l'acénaphène prouve que l'organomagnésien mixte se forme avec des rendements supérieurs à ceux que l'oxydation laisse prévoir et que c'est la réaction de l'oxydation qui est incomplète.

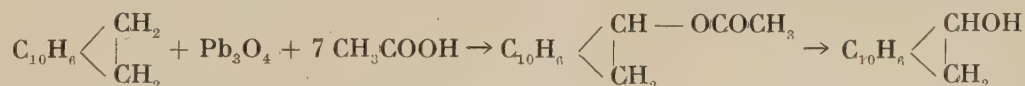
L'acénaphénol-5 a déjà été préparé à partir de l'acénaphène soit par hydrolyse en présence d'acides minéraux, sous pression (D.R.P. 517.264), soit par diazotation et décomposition suivant divers brevets et travaux [10, 11].

II. SYNTHÈSES A PARTIR DE L'ACÉNAPHÉNOL-1

L'acénaphénol-1 a été préparé suivant la méthode de L. Fieser et J. Cason [12, 13]. Cette méthode utilise la propriété que possède le tétracétate de plomb de provoquer des acétoxylation par substitution d'un groupement acétoxy à un atome d'hydrogène actif. Dans le cas de l'acénaphène, c'est l'hydrogène appartenant au reste alcoyle, situé en position α par rapport à la double liaison, qui est substitué.

A la place du tétracétate de plomb lui-même, on peut utiliser le minium, en milieu acétique.

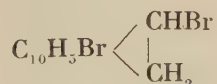
L'acénaphène est ainsi transformé en acétate d'acénaphénol-1, qui, par saponification, conduit à l'acénaphénol-1, suivant les réactions :



Le rendement global de ces deux opérations, par rapport à l'acénaphène utilisé, est de l'ordre de 65-70 %.

1. Action du brome sur l'acénaphénol-1.

Dibromo-1,5 acénaphène :



MODE OPÉRATOIRE

Acénaphénol-1 40 g (1 mol.)
Acide acétique cristall. 400 cm³
Brome 40 g (1 mol.)

On met en suspension l'acénaphénol dans 350 cm³ d'acide acétique cristallisable et on ajoute

goutte à goutte par une ampoule à robinet, le brome, en solution dans 50 cm³ d'acide acétique, en refroidissant extérieurement par l'eau et en agitant constamment. Durée de l'addition du brome : une demi-heure environ. L'acénaphénol entre peu à peu en solution. Il est entièrement dissous dès que l'on a ajouté la moitié environ du brome.

Immédiatement après l'addition totale du brome, la solution se trouble et le dibromo-1,5 acénaphène commence à se déposer. Le mélange est laissé au repos pendant deux ou trois heures. On filtre et lave le précipité avec de l'acide acétique.

On obtient ainsi 54 g de dibromo-1,5 acénaphène brut. Le rendement est de 75 %.

Le dibromo-1,5 acénaphène se présente, après deux recristallisations dans un mélange de chloro-

forme et d'acide acétique, sous forme d'aiguilles blanches de point de fusion 116-117°.

Il est soluble dans le chloroforme et le benzène, peu soluble dans l'acide acétique, l'éther de pétrole et le cyclohexane.

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour $C_{12}H_8Br_2$.. C % : 46,15; H % : 2,56
 Trouvé C % : 46,23; H % : 2,68

Dosage de brome :

Calculé Br % : 51,28
 Trouvé Br % : 51,00

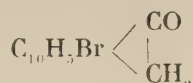
La constitution de ce dibromure a été établie de la façon suivante :

a) Par oxydation profonde par le bichromate de sodium et destruction de la chaîne alicyclique, nous avons obtenu l'anhydride bromo-4⁽¹⁾ naphthalénique-1,8 :



ce qui prouve que des deux atomes de brome l'un est fixé dans le noyau en position 5.

b) Par oxydation chromique du bromo-5 acénaphténo-1 (voir page 15) préparé lui-même à partir du dibromo-1,5 acénaphtène, nous avons obtenu la bromo-5 acénaphténone-1 :



Ce corps a déjà été préparé, par voie synthétique, par Mayer et Sieglitz [15] à partir du naphthalène, par cyclisation du chlorure de l'acide bromo-4 naphthalène-1 acétique. Ainsi par le fait que les deux méthodes conduisent au même composé, on en déduit que les deux atomes de brome sont respectivement dans les positions 1 et 5.

Cette formation du dibromo-1,5 acénaphtène à partir de l'acénaphténo-1, nous conduit à admettre que l'acide bromhydrique formé lors de la fixation

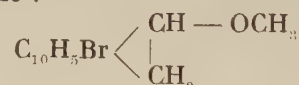
du premier atome de brome sur le noyau en position 5, estérifie par la suite la fonction alcool se trouvant en position 1.

Il est à noter également qu'on peut obtenir le dibromo-1,5 acénaphtène en bromant indifféremment : l'acétate de l'acénaphténo-1, les éthers oxydes de l'acénaphténo-1 (méthyle, éthyl, iso-amyl) [14] ou encore le bromo-1 acénaphtène, dans des conditions analogues à celles de la bromuration de l'acénaphténo-1.

Les meilleurs rendements en dibromo-1,5 acénaphtène ont été obtenus par cette dernière réaction (80 %). Mais compte tenu du travail supplémentaire que ce mode opératoire exige, puisque l'acénaphténo-1 doit être préalablement transformé en bromo-1 acénaphtène [16], nous nous sommes toujours servi comme matière première pour la préparation du dibromo-1,5 acénaphtène, de l'acénaphténo-1 lui-même.

Note. — Nous voulons signaler que nous avons constaté qu'en abandonnant à elles-mêmes les eaux-mères acétiques de la préparation du dibromo-1,5 acénaphtène (d'après toutes les méthodes), pendant 6-10 jours, un dépôt abondant d'un solide de couleur café se forme, qui fond aux environs de 200° et dont nous n'avons pas pu déterminer la constitution.

2. Hydrolyse du dibromo-1,5 acénaphtène par les alcalis méthyl-alcooliques. Méthoxy-1 bromo-5 acénaphtène :

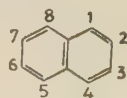


Le dibromo-1,5 acénaphtène échange très facilement son atome de brome alicyclique contre un groupe alcoyle, avec formation des éthers-oxydes correspondants. Cette substitution peut se faire directement sous l'influence de l'alcool seul, ou en présence de soude ou de cyanure de potassium.

Voici le mode opératoire, qui, après plusieurs essais, nous a donné les meilleurs résultats, dans le cas de méthoxy-1 bromo-5 acénaphtène. On chauffe au reflux pendant 1 heure, 50 g de dibromo-1,5 acénaphtène en solution dans du méthanol. Après refroidissement, on ajoute du cyanure de potassium, en quantité inférieure à la quantité théorique et on soumet de nouveau le mélange à l'ébullition pendant 1 heure.

On évapore ensuite la plus grande partie du méthanol et dilue avec de l'eau. Le produit qui précipite est recristallisé dans l'alcool à 96 %. On

(1) L'utilisation du numéro 4 pour désigner la position du brome dans la molécule du naphthalène, alors que pour la même position dans la molécule de l'acénaphtène l'atome de brome portait le numéro 5 ressort facilement de la comparaison de la numérotation des deux noyaux :



obtient ainsi, avec un rendement de 68-70 % (produit recristallisé), le méthoxy-1 bromo-5 acénaphène, qui se présente sous forme de belles aiguilles légèrement colorées en jaune, qui fondent à 72-73°.

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour $C_{18}H_{11}OBr$ C % : 59,31; H % : 4,18
 Trouvé C % : 58,63; H % : 4,28

Dosage de brome :

Calculé Br % : 30,41
 Trouvé Br % : 30,12

3. Action de l'acétate de sodium sur le dibromo-1,5 acénaphène. Acétate de bromo-5 acénaphénol-1, bromo-5 acénaphénol-1, bromo-5 acénaphénone-1.

a) Acétate de bromo-5 acénaphénol-1

MODE OPÉRATOIRE

Dibromo-1,5 acénaphène. 11,5 g
 Acétate de sodium fondu. 20 g
 Chloroforme 30 cm³
 Acide acétique cristall. . . 100 cm³

On dissout le dibromo-1,5 acénaphène dans le chloroforme, en chauffant légèrement, et on dilue avec l'acide acétique. Une partie du dibromo-1,5 acénaphène précipite. On ajoute ensuite l'acétate de sodium pulvérisé. On observe une légère élévation de la température du mélange, en même temps qu'il commence à se déposer du bromure de sodium. On soumet le mélange à l'ébullition pendant 1 heure et demie, distille ensuite le chloroforme, puis verse le mélange dans l'eau. Il se sépare une huile que l'on extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée avec une solution de bicarbonate de sodium, puis séchée sur sulfate de soude anhydre, est distillée. On obtient ainsi l'acétate de bromo-5 acénaphénol-1, brut, avec un rendement presque quantitatif.

C'est un liquide jaune, qui, à la longue, se solidifie partiellement. L'acétate de bromo-5 acénaphénol-1 bout à 180-181°/2-3 mm. Il distille avec une légère décomposition.

Poids moléculaire. (Calculé d'après l'indice de saponification.)

s : 2,1936 KOH N/2 : 7,15 cm³ Trouvé M = 306
 Calculé pour $C_{18}H_{11}O_2Br$ M = 291

b) Bromo-5 acénaphénol-1

L'acétate de bromo-5 acénaphénol-1 ainsi préparé, est chauffé à l'ébullition pendant une heure, avec de la potasse méthyl-alcoolique 1,5 N. La solution prend une coloration verte intense et le bromo-5 acénaphénol-1 commence à se déposer.

Après refroidissement, on verse le mélange dans l'eau et filtre sur Büchner le précipité formé. Le bromo-5 acénaphénol-1 brut, ainsi obtenu, est séché à l'air et recristallisé deux fois dans le benzène, après décoloration de la solution benzénique par le noir animal.

Il se présente sous forme de longues aiguilles blanches de P.F. : 163-164°.

Dosage de brome :

Calculé pour $C_{12}H_9OBr$ Br % : 32,23
 Trouvé Br % : 31,72 et 31,61

c) Bromo-5 acénaphénone-1

Le bromo-5 acénaphénol-1 est oxydé par l'acide chromique.

MODE OPÉRATOIRE

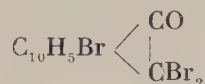
Bromo-5 acénaphénol-1 1,8 g
 Anhydride chromique 1 g
 Acide acétique cristall. 35 cm³

Dans un petit ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit le bromo-5 acénaphénol-1 en suspension dans 30 cm³ d'acide acétique et on ajoute par l'ampoule, goutte à goutte, l'anhydride chromique, dissous dans un minimum d'eau et dilué avec 5 cm³ d'acide acétique.

Pendant toute l'opération, on maintient la température par refroidissement extérieur, aux environs de 30°. Au fur et à mesure que l'on ajoute l'anhydride chromique, le bromo-5 acénaphénol-1 entre en solution et vers la fin il se dépose un nouveau solide adhérent aux parois. Le mélange réactionnel est agité et la température maintenue à 30°, pendant encore une heure. On verse ensuite dans l'eau et on filtre le précipité formé.

Le produit ainsi obtenu est recristallisé dans l'alcool ou, mieux, il est soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. On obtient ainsi un solide blanc, fondant à 176-177°, que nous avons identifié à la bromo-5 acénaphénone-1 (point de fusion donné dans la littérature : 174-175°).

4. Action du brome sur le bromo-5 acénaphténo-1, bromo-5 acénaphténone-1 et méthoxy-1 bromo-5 acénaphténe. Dibromo-2,2 bromo-5 acénaphténone-1.



Action du brome sur le bromo-5 acénaphténo-1

6 g de bromo-5 acénaphténo-1, en suspension dans 80 cm³ d'acide acétique cristallisable, sont traités, à froid, par 7 g de brome dissous dans 20 cm³ d'acide acétique. On laisse au repos pendant deux jours.

La dibromo-2,2 bromo-5 acénaphténone-1 se dépose. On filtre et lave le précipité avec de l'acide acétique.

On obtient ainsi 4 g de produit brut, qui fond vers 185° et qui, recristallisé dans le chloroforme ou l'alcool, se présente en aiguilles blanches fondant à 195°.

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{OBr}_3$	C % : 35,55;	H % : 1,23
Trouvé	C % : 35,58;	H % : 1,37
	35,46	1,51

Dosage de brome :

Calculé Br % : 59,25; Trouvé Br % : 58,30

La dibromo-2,2 bromo-5 acénaphténone a été obtenue aussi par action du brome, dans des conditions expérimentales analogues, sur le méthoxy-1 bromo-5 acénaphténe, et sur la bromo-5 acénaphténone. Cette dernière réaction se fait avec des rendements presque quantitatifs.

La constitution de ce composé a été établie de la façon suivante :

1° Par oxydation profonde au moyen d'une solution acétique de bichromate de sodium, maintenue à l'ébullition, on obtient l'anhydride de l'acide bromo-4 naphthalénique-1,8 (pas de dépression de point de fusion en mélange avec de l'anhydride bromé provenant de l'oxydation du dibromo-1,5 acénaphténe), ce qui prouve qu'il n'y a qu'un seul atome de brome fixé sur le noyau et en position 5.

2° Pendant le reflux de l'oxydation précédente, on constate d'une façon sûre, un dégagement de brome, ce qui prouve l'existence de brome fixé à la chaîne extranucléaire de la molécule, et qui est libéré lors de la destruction de cette chaîne.

D'ailleurs l'existence de cet atome de brome est

mise en évidence par traitement avec une solution alcoolique de nitrate d'argent, au cours duquel il se sépare du bromure d'argent.

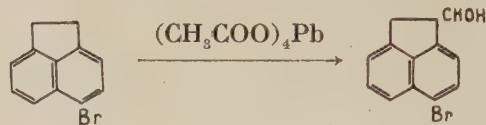
3° L'existence de la fonction cétone dans la dibromo-2,2 bromo-5 acénaphténone est prouvée par le fait même de sa préparation à partir de la bromo-5 acénaphténone-1.

Il s'agit donc bien de la dibromo-2,2 bromo-5 acénaphténone-1.

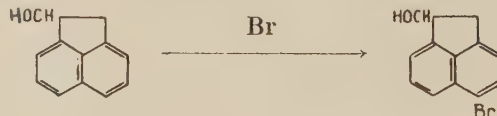
CONCLUSIONS

De l'ensemble des recherches que nous venons d'exposer, on peut tirer les quelques conclusions suivantes, en ce qui concerne la réactivité des diverses positions de la molécule de l'acénaphténe, vis-à-vis des réactions d'oxydation et de bromuration :

1° Lors de l'oxydation de la chaîne aliphatique de l'acénaphténe par le tétracétate de plomb et le remplacement d'un atome d'hydrogène du groupe méthylène par un groupe hydroxyle, l'existence d'un atome de brome dans le noyau en position 5, oriente cette action uniquement sur le groupe méthylénique se trouvant lié au noyau benzénique qui porte déjà l'atome de brome. C'est ainsi que l'oxydation par le tétracétate de plomb du bromo-5 acénaphténe conduit au bromo-5 acénaphténo-1 :



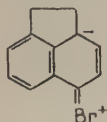
2° Inversement lorsqu'on brome la molécule de l'acénaphténe déjà oxydée (ex. l'acénaphténo-1, ses éthers-oxydes, son ester acétique ou le bromo-1 acénaphténe) dans le noyau, l'atome de brome s'introduit dans le noyau benzénique voisin de celui qui porte le groupe méthylène substitué et dans ce noyau en position 5. C'est ainsi qu'on bromant l'acénaphténo-1, on peut obtenir le bromo-5 acénaphténo-1 :



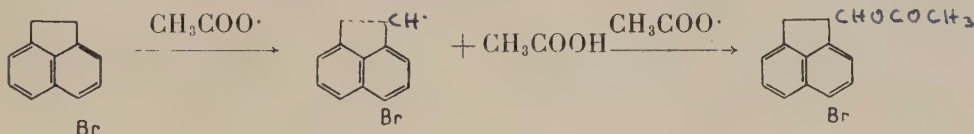
Ces deux types de réaction ne présentent rien d'anormal et s'accordent avec les déductions qu'on pouvait tirer des données de la théorie de la mésomérie et qui peuvent être interprétées comme suit.

Dans le premier cas, c'est-à-dire au cours de

l'oxydation du bromo-5 acénaphène, l'effet de mésomérie prédominant de l'atome de brome rend possibles des formules limites du type :



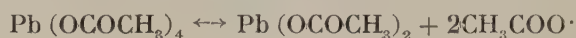
qui apportent une contribution notable, bien que faible, à l'état normal de la molécule. Par suite de cette conjugaison d'une paire d'électrons non partagés de l'atome de brome avec le noyau benzénique, il apparaît une charge négative sur le carbone en para par rapport au brome, charge qui



Dans le deuxième cas, le substituant, brome, hydroxyle, etc., qui a un caractère attractif pour les électrons, désactive le noyau le plus proche dans toutes ses positions, en particulier les positions ortho et para, vis-à-vis des substituants catio-

a pour effet d'éloigner les électrons du carbone méthylénique voisin et de ce fait, par suite de favoriser l'élimination de ses atomes d'hydrogène, soit à l'état d'atome libre, soit à l'état d'ion hydrogène négatif, selon le réactif antagoniste.

En effet, comme dans le cas des réactions déjà décrites, le réactif antagoniste est le tétracétate de plomb, pour lequel on admet un mécanisme d'action passant par l'intermédiaire de radicaux libres, suivant le schéma :



Sa réaction sur le bromo-5 acénaphène peut, en définitive, être représentée comme suit :

noïdes, en relayant cet effet soit par conjugaison, soit par effet électrostatique.

Par conséquent, la bromuration se fera sur le noyau *benzénique* non influencé et dans sa position la plus active qui est la position 5.

CHAPITRE II

SUR QUELQUES NOUVEAUX ACIDES ACÉNAPHTÉNIQUES

Par le jeu des synthèses que nous avons entreprises dans ce domaine, nous avons cherché à préparer, à partir de l'acénaphthène, quelques dérivés qui, par leur parenté chimique avec des substances possédant des propriétés phytohormonales, pourraient présenter de l'intérêt de par leur activité physiologique.

On sait, en effet, que parmi les substances qui possèdent une action hormonale sur les végétaux, on trouve : des dérivés du naphthalène tels que les acides naphthalène-acétique, $C_{10}H_7-CH_2COOH$ et naphtoxyacétique, $C_{10}H_7-OCH_2COOH$; des acides phényl-acétique, phényl-propionique, phénoxyacétique et leurs dérivés halogénés dans le noyau.

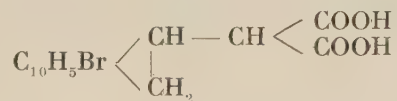
Nous avons donc cherché, par analogie, à préparer quelques acides de la série de l'acénaphthène et nous avons réalisé plus spécialement la synthèse des acides suivants :

Acide bromo-5 acénaphthène-1 malonique;
Acide bromo-5 acénaphthène-1 acétique;
Acide bromo-5 acénaphthène-1 propionique;
Acide acénaphthoxy-5 acétique.

De plus, dans ce même chapitre, nous décrivons la synthèse d'un acide carboxylique : l'acide méthoxy-1 acénaphthène-5 carboxylique.

I. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Acide bromo-5 acénaphthène-1 malonique :



Cet acide a été obtenu par condensation du dibromo-1,5 acénaphthène avec le malonate d'éthyle et saponification de l'ester bromo-5 acénaphthène-1 malonate d'éthyle obtenu.

MODE OPÉRATOIRE

Dans un ballon de deux litres, surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on

prépare d'abord le dérivé sodé de l'ester malonique, en versant, goutte à goutte, et à la température de 50° , 35 g (1 mol. + 150 %) de malonate d'éthyle dans de l'éthylate de sodium obtenu à partir de 200 cm³ d'alcool absolu et de 5,2 g (1 mol. + 150 %) de sodium.

On refroidit ensuite extérieurement avec de la glace et on ajoute goutte à goutte au moyen de l'ampoule 27 g (1 mol.) de dibromo-1,5 acénaphthène sec, en solution dans 150 cm³ de benzène. On laisse séjourner dans l'eau glacée pendant une demi-heure et abandonne le mélange pendant 12 heures à la température ordinaire. Le sel de sodium commence à se déposer.

Le lendemain, on soumet le mélange à l'ébullition pendant deux heures. Après évaporation des solvants, on recueille une huile qui est l'ester de l'acide bromo-5 acénaphthène-1 malonique. Cet ester est saponifié directement par chauffage pendant une heure au bain-marie bouillant, avec 80 cm³ de potasse à 40 %. On dilue ensuite avec 200 cm³ environ d'eau et on continue à chauffer au bain-marie pendant trois heures encore.

On filtre sur un entonnoir à verre fritté et acidifie le filtrat. L'acide bromo-5 acénaphthène-1 malonique qui précipite est essoré.

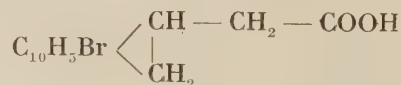
On obtient ainsi 27 g d'acide, ce qui correspond à un rendement de 95 %.

Recristallisé dans l'acide acétique, il se présente sous forme de cristaux blancs, fondant à $210-211^\circ$ (fusion instantanée au bloc Maquenne).

Dosage acidimétrique :

s : 0,4415; NaOH N/10 : 26,2 cm³
Calculé pour $C_{15}H_{11}O_4Br$... M = 335
Trouvé M = 337

2. Acide bromo-5 acénaphthène-1 acétique :



On l'obtient par décarboxylation de l'acide bromo-5 acénaphthène-1 malonique.

MODE OPÉRATOIRE

8 g d'acide bromo-5 acénaphène-1 malonique sont chauffés au bain d'huile vers 180°. On recueille environ 600 cm³ de CO₂ (théorie : 700 cm³). Le solide initial fond peu à peu et la masse fluide formée est versée dans une petite quantité d'acétone. La solution acétonique est décolorée ensuite par du noir animal. Après distillation de l'acétone, on obtient 6 g d'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique brut, fondant à 140°. Le rendement est environ 91 %.

L'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique, recristallisé deux fois dans l'acide acétique, se présente sous forme d'aiguilles fondant à 150-151°.

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour C₁₄H₁₀O₂Br. C % : 57,73; H % : 3,78
 Trouvé C % : 57,94; H % : 4,09

Dosage de brome :

Calculé Br % : 27,48
 Trouvé Br % : 28,54

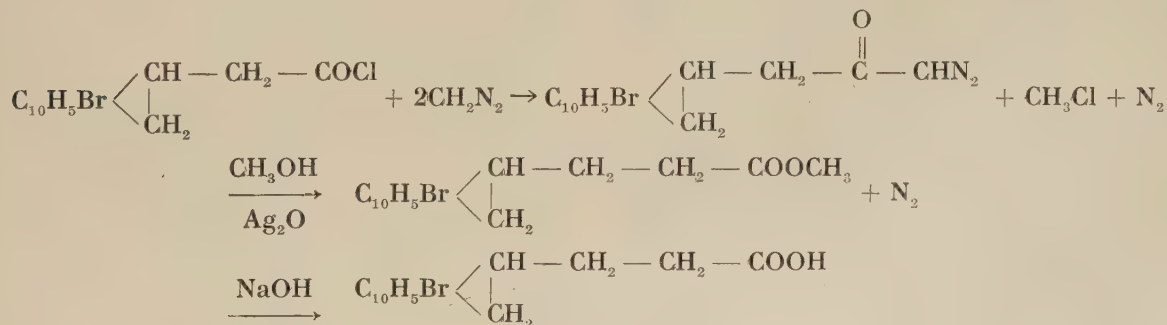
Dosage acidimétrique :

s : 0,586 3 g. NaOH N/10 : 20,1 cm³
 Calculé M = 291
 Trouvé M = 291

Son amide (recristallisé dans le benzène) fond à 169°.

Dosage d'azote :

Calculé N % : 4,82
 Trouvé N % : 4,94



MODE OPÉRATOIRE

a) Chlorure de l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique

Dans un ballon de 500 cm³, protégé contre l'humidité par un tube à chlorure de calcium et contenant une suspension de 42 g (0,144 mol.) d'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique sec (recristallisé dans l'acide acétique) dans 150 cm³ d'éther

Ester méthylique de l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique

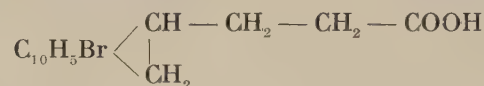
Cet ester a été préparé par action du diazométhane sur l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique.

Dans une solution étherée de diazométhane, on ajoute, par portions, jusqu'à cessation de dégagement d'azote, l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique, finement pulvérisé et sec.

La solution étherée est évaporée, et le résidu, distillé sous pression réduite. On obtient ainsi le bromo-5 acénaphène-1 acétate de méthyle, qui est un liquide légèrement coloré en jaune, distillant vers 168-169°/0,3 mm et qui se solidifie par la suite.

Recristallisé deux fois dans le méthanol, il se présente sous forme de paillettes brillantes de point de fusion 63-64°.

3. Acide bromo-5 acénaphène-1 propionique. (Synthèse d'Arndt-Eistert.)



Cet acide a été préparé par application de la réaction d'Arndt-Eistert au chlorure de l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique, qui a été transformé par action du diazométhane en diazocétone correspondante. Cette diazocétone, par réarrangement, en présence de méthanol et d'argent colloïdal, conduit au bromo-5 acénaphène-1 propionate de méthyle, qui par saponification conduit à l'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique.

La suite des réactions est la suivante :

anhydre, on ajoute quelques gouttes de pyridine et 16 cm³ (environ 0,2 mol.) de chlorure de thionyle.

Le mélange, qu'on agite de temps en temps, est abandonné pendant 3 heures à la température ordinaire et est ensuite chauffé au bain-marie pendant 10 minutes, afin de compléter la réaction. Le solvant et l'excès de chlorure de thionyle sont éliminés, par la suite, par évaporation sous pression réduite. Cette élimination est achevée par une

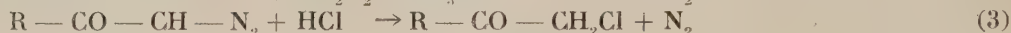
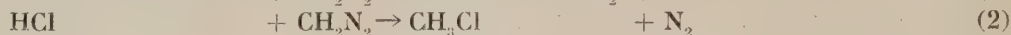
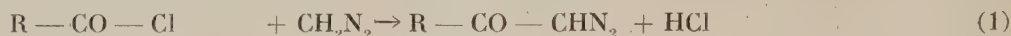
nouvelle évaporation de 50 cm³ de benzène anhydre qu'on ajoute dans le mélange. Le chlorure d'acide, d'aspect huileux, qui reste dans le ballon, est dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre et la solution étherée est filtrée dans une ampoule à brome.

C'est cette solution qu'on ajoutera, par la suite, dans la solution étherée du diazométhane.

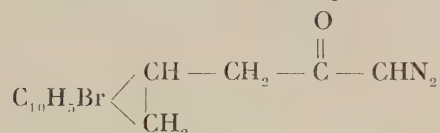
b) Préparation d'une solution étherée de diazométhane

Dans un mélange de 250 cm³ de potasse à 40 % et de 1 litre d'éther refroidi par la glace à 0-5°, on ajoute, sous agitation mécanique et par petites portions, 80 g de nitrosométhylurée (produit humide) (1).

L'addition est terminée au bout de quelques minutes. Le mélange est ensuite transvasé dans



c) Action du chlorure de l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique sur le diazométhane. Formation de la diazocétone correspondante :



Dans la solution étherée du diazométhane, dont la préparation vient d'être décrite ci-dessus, refroidie par la glace vers 5°, on ajoute goutte à goutte, sous agitation mécanique, la solution étherée du chlorure de l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique. De l'azote se dégage, et après l'addition de tout le chlorure, la diazocétone commence peu à peu à précipiter.

On laisse reposer le mélange pendant 12 heures dans un endroit frais. L'éther est évaporé ensuite sous vide au bain-marie, à une température de 20-30°. Dans le ballon il reste un solide qui est la diazocétone cherchée. Elle est accompagnée de très faibles quantités d'une huile jaune.

Un échantillon recristallisé dans le benzène, donne de belles aiguilles blanches de point de fusion : 100-101°.

d) Préparation de l'ester méthylique de l'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique

La diazocétone isolée est ajoutée à un mélange de 250 cm³ de méthanol absolu, distillé sur sodium,

une ampoule à décanter, et la couche étherée, facilement décantée, est filtrée dans un ballon refroidi par la glace, puis séchée sur de la potasse en pastilles, pendant trois heures.

La solution étherée de diazométhane ainsi préparée contient environ 19 g de CH₂N₂ (0,6 mol.) ce qui représente, par rapport aux 0,144 mol. de chlorure d'acide utilisé, un excès de 35 % sur la proportion de 1 mol. de chlorure d'acide : 3 mol. de CH₂N₂, utilisée habituellement.

Comme il est connu, l'emploi d'un excès de CH₂N₂ est nécessaire si l'on veut éviter la formation de la ω-chlorométhyl-cétone correspondante, qui peut prendre naissance d'après la réaction (3), lorsque le diazométhane n'étant pas en excès, ne peut éliminer l'acide chlorhydrique (réaction 2) libéré lors de la formation de la diazocétone (réaction 1).

et de 0,5 g environ d'oxyde d'argent, chauffé préalablement au reflux pendant quelques minutes jusqu'à formation d'un miroir d'argent.

Le mélange est chauffé à l'ébullition. Le temps nécessaire pour l'accomplissement de la réaction est de 15 heures environ. Pendant la durée du chauffage, on ajoute environ 2 g d'oxyde d'argent pulvérisé, par petites portions.

La réaction est terminée lorsqu'une petite quantité de la solution, traitée avec une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, ne dégage plus d'azote.

Quand le dégagement gazeux a cessé, la solution traitée avec du noir animal est filtrée. Le filtrat, qui contient l'ester méthylique cherché, est légèrement coloré en jaune.

Cet ester sera saponifié directement en acide bromo-5 acénaphène-1 propionique.

On peut l'isoler par évaporation du méthanol et distillation sous pression réduite. Il distille alors à 206-207°/2 mm et se présente sous forme d'une huile légèrement colorée en jaune.

Lors d'une opération effectuée à partir de 50 g d'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique, nous avons obtenu 44 g de bromo-5 acénaphène-1 propionate de méthyle, soit avec un rendement de 80 %.

e) Acide bromo-5 acénaphène-1 propionique

Dans la solution méthanolique de bromo-5 acénaphène-1 propionate de méthyle, obtenue comme il est décrit ci-dessus, on ajoute 30 cm³ de soude à 40 % et on chauffe le mélange pendant deux

(1) La nitrosométhylurée utilisée a été préparée à partir du chlorhydrate de méthylamine, suivant la technique décrite dans *Org. Synth.* [17].

heures, au reflux, sur bain-marie. La solution accuse une coloration rouge foncé.

On évapore ensuite le méthanol sous vide, et on dissout le résidu dans l'eau. La solution aqueuse est traitée par du noir animal et filtrée.

Par acidification du filtrat avec de l'acide sulfurique à 20 %, l'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique précipite, sous forme d'un solide.

Après recristallisation dans l'acide acétique, on recueille 28 g d'acide brut. De petites quantités d'acide, moins pur, sont encore récupérées par une légère dilution des eaux-mères acétiques, ce qui fait que l'acide est obtenu avec des rendements de l'ordre de 65-70 % par rapport à l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique utilisé.

L'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique, recristallisé une nouvelle fois dans l'acide acétique et ensuite dans le benzène fond à 153-154°.

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

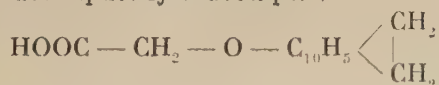
Poids moléculaire par acidimétrie :

Calculé pour $C_{15}H_{13}O_2Br$..	M = 305
Trouvé	M = 303,4

Dosage de brome :

Calculé	Br % : 26,23
Trouvé	Br % : 26,20 et 26,50

4. Acide acénaphtoxy-5 acétique :



Cet acide a été obtenu à partir de l'acénaph-ténol-5, par condensation de son dérivé sodé, avec le monobromacétate d'éthyle et saponification de l'acénaphtoxy-5 acétate d'éthyle ainsi obtenu.

L'acénaph-ténol-5 que nous avons utilisé a été préparé de la façon suivante :

On forme d'abord le nitro-5 acénaph-tène, à partir de l'acénaph-tène par nitration directe avec de l'acide nitrique fumant (Dé 1,4) [18]. Le nitro-5 acénaph-tène est ensuite réduit en amino-5 acénaph-tène, au moyen de l'hydrosulfite de sodium, en milieu alcoolique étendu [18 et 19].

L'amino-5 acénaph-tène ainsi obtenu est hydro-lysé en acénaph-ténol-5 par chauffage avec de l'eau, en présence d'acides minéraux, sous pression et à une température de 200° environ [20].

MODE OPÉRATOIRE

Dans un ballon d'un litre, surmonté d'un réfri-gérant à reflux, on prépare d'abord le dérivé sodé de l'acénaph-ténol-5, en dissolvant 9 g (1 mol.) de

ce phénol, dans de l'éthylate de sodium, obtenu à partir de 45 cm³ d'alcool absolu et de 1,3 g (1 mol.) de sodium.

Ensuite on refroidit extérieurement et on ajoute 18 g (2 mol.) de monobromacétate d'éthyle. Le mélange s'échauffe et le bromure de sodium com-mence à se déposer. On chauffe au reflux pendant deux heures, chasse l'excès d'alcool sous vide et verse le résidu dans l'eau.

L'ester acénaphtoxy-5 acétique formé est ensuite extrait à l'éther, puis la solution éthérée est lavée à l'eau, avec une solution de bicarbonate de sodium et séchée sur sulfate de sodium anhydre. On chasse ensuite l'éther et saponifie directement l'ester acé-naphtoxy-acétique obtenu.

La saponification est effectuée en le chauffant avec de la soude à 23° Bé, pendant une heure à reflux. On dilue avec de l'eau et on filtre après avoir décoloré avec du noir animal. On acidifie la solu-tion. L'acide précipite; après lavage et séchage, il est finalement recristallisé dans l'acide acétique.

Recristallisé une deuxième fois, l'acide acénaph-toxy-5 acétique se présente sous forme de paillettes brillantes fondant à 195°.

Poids moléculaire par acidimétrie :

Calculé pour $C_{14}H_{12}O_3$	M = 228
Trouvé	M = 227

5. Acide méthoxy-1 acénaphène-5 carboxylique :

Cet acide a été préparé par carbonatation de l'organomagnésien mixte du méthoxy-1 bromo-5 acénaphène.

MODE OPÉRATOIRE

8,5 g de méthoxy-1 bromo-5 acénaph-tène, mélan-gés en quantités équimoléculaires avec du bromure d'éthyle en solution dans 60 cm³ d'éther, sont ajoutés goutte à goutte dans le ballon du dispositif habituel des réactions de Grignard, contenant 1,5 g de magnésium en poudre. Durée de l'addition : une heure environ. Le mélange est ensuite main-tenu à reflux, par chauffage, pendant encore quatre heures.

L'organomagnésien formé est soluble dans l'éther et la solution est décolorée en brun foncé.

On procède ensuite à la carbonatation par pas-sage du gaz carbonique sec dans le mélange, refroidi à une température inférieure à -5°. Le complexe formé est ensuite décomposé par de l'acide sulfurique à 20 % en présence de glace. La couche éthérée est séparée et lavée deux fois avec une solution de carbonate de soude à 10 %.

De la solution aqueuse alcaline, après décoloration par le noir animal, on obtient par acidification 1,1 g d'acide méthoxy-1 acénaphène-5 carboxylique brut, fondant à 165-166°.

Cet acide, recristallisé dans l'acide acétique et ensuite dans le toluène, se présente sous forme de cristaux incolores, fondant à 170-171°.

Poids moléculaire par acidimétrie :

Calculé pour $C_{14}H_{12}O_3$ $M = 228$

Trouvé $M = 234$

Remarque. — La solution étherée, à partir de laquelle on a obtenu l'acide, soumise au traitement habituel, abandonne, après évaporation de l'éther, un solide qui, recristallisé dans l'alcool, a été identifié comme étant du méthoxy-1 bromo-5 acénaphène (5 g) du départ, n'ayant pas réagi.

Compte tenu de cette quantité du méthoxy-1 bromo-5 acénaphène récupéré, le rendement de la préparation de l'acide méthoxy-1 acénaphène-5 carboxylique s'élève à 40 % environ.

II. PARTIE PHYSIOLOGIQUE

Parmi les acides dont nous venons de décrire la synthèse dans la première partie de ce chapitre, les acides bromo-5 acénaphène-1 acétique (I), acénaphoxy-5 acétique (III), ainsi que l'acide acénaphène-1 acétique (II), antérieurement préparé par Bachman et Sheehan [16] mais non expérimenté, ont été soumis à l'examen physiologique afin d'étudier leur comportement comme phytohormones.

Cet examen a été effectué au laboratoire de la Société des Produits chimiques industriels et viticoles de Beaucaire⁽¹⁾.

Ces essais ont compris l'application des méthodes ci-après :

A. *Méthode Swanson* (1946) sur caryopses de maïs.

B. *Méthode Ready-Grant* (1947) sur graines de concombre.

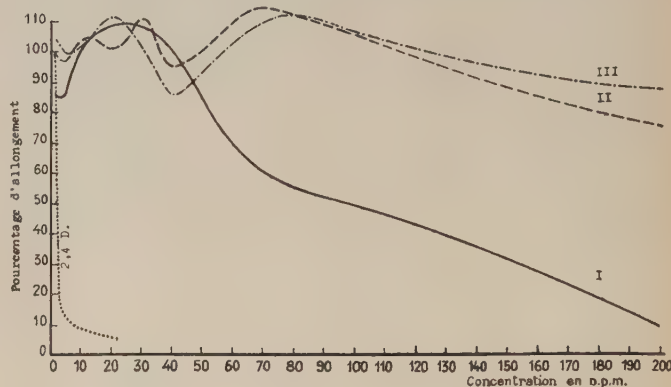
C. *Applications en gouttes* sur bourgeon terminal de plantes de blé, carthame, vigne, rutabaga, haricot.

D. *Applications en pulvérisations* sur les mêmes espèces.

En raison de l'insolubilité des acides dans l'eau, les solutions aqueuses nécessaires ont été préparées en ajoutant quelques gouttes de triéthanolamine, à l'eau utilisée. La triéthanolamine aux doses utilisées est inopérante.

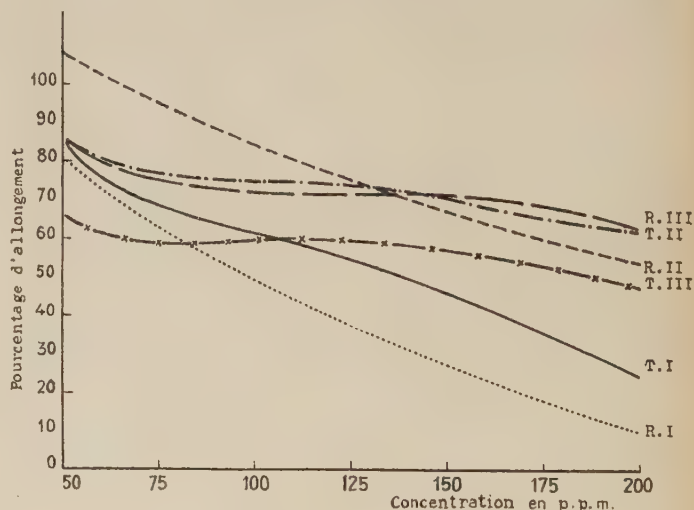
Les résultats de l'ensemble de cette étude sont en conclusion les suivants :

1° a) L'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique est actif et, aux dilutions faibles (de l'ordre de 10 à



GRAPHIQUE N° 1.

40 ppm), se comporte comme un excitateur de la germination. Dès 50 ppm il est au contraire inhibiteur. Cette action inhibitrice croît avec les concentrations et suivant des modalités assez cons-



GRAPHIQUE N° 2.

tantes (maïs-concombre). Au-delà de 200 ppm il est toxique, stoppe, puis empêche la germination du maïs. Cette action est moins brutale avec les germes de concombre.

b) Dans le cas des traitements de plantules (méthodes C et D), l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique n'a pas provoqué l'apparition de syndrome

(1) C'est un agréable devoir pour nous de pouvoir exprimer ici à M. P. LEVALLOIS tous nos remerciements pour l'aide qu'il nous a apportée en effectuant cette étude.

morphologique propre aux substances de croissance (épinastie).

2° Les acides acénaphène-1 acétique et acénaph-toxy-5 acétique possèdent, mais à un degré bien moindre, les propriétés de l'acide bromo-5 acénaph-tène-1 acétique.

Ces résultats sont consignés dans les graphiques ci-joints. Le graphique n° 1 représente les résultats obtenus par la méthode Swanson (maïs) en comparaison avec l'action correspondante du 2,4 D (acide dichloro-2,4 phénoxyacétique); le graphique n° 2 représente les résultats obtenus par la méthode Ready-Grant (concombre).

CHAPITRE III

SYNTHÈSES DE QUELQUES NOUVEAUX DÉRIVÉS DU TÉTRAHYDRO-1,2,3,4, MÉTHYLÈNE-4,5 PHÉNANTHRÈNE

Le tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène⁽¹⁾ a été préparé pour la première fois par Bachman et Sheehan [16], en 1941, qui ont utilisé comme point de départ l'acénaphténo-1.

Par déshydrogénation de cet hydrocarbure, ils ont obtenu le méthylène-4,5 phénanthrène, déjà isolé en 1934 par Kruber [21], à partir de la fraction neutre de l'huile d'anthracène raffinée. Fieser et Cason [22] ont étudié des dérivés succinylés de ce même hydrocarbure, Bachman et Sheehan [23] son acétylation. Ces derniers auteurs ont obtenu, par action du chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium, un mélange de deux dérivés acétylés, le groupe acétyle s'introduisant dans les positions 1 et 6.

Nous avons nous-même pensé que le dibromo-1,5 acénaphtène, dont nous avons réalisé la synthèse au cours de nos recherches et dont la préparation est décrite au chapitre premier, page 13, pourrait nous permettre l'obtention de quelques nouveaux dérivés du tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène et, plus spécialement, de dérivés bromés dans le noyau en position 8⁽²⁾.

Nous reprenons ci-après les divers essais que nous avons effectués dans ce but.

Par une suite de réactions prenant comme point de départ le bromo-5 acénaphténo-1, réactions analogues à celles utilisées par Bachman et Sheehan et dont nous donnons plus loin un aperçu sommaire, nous avons obtenu le bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène. Ce dérivé bromé constitue un point de départ précieux pour la préparation de toute la série des composés

qui se préparent habituellement à partir d'un dérivé halogéné aromatique. C'est ainsi qu'en mettant à profit la formation de son dérivé organomagnésien mixte, nous avons pu effectuer la synthèse du phénol correspondant, l'hydroxy-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène.

D'ailleurs — et c'était là le principal but de nos recherches — c'est précisément à partir de ce phénol que nous nous proposons de préparer synthétiquement des composés présentant quelques similitudes de structure avec des substances appartenant au groupe des stéroïdes et plus particulièrement à l'équilénine. Nous eussions pu ainsi étudier l'influence sur les propriétés chimiques et physiologiques de la variation à la fois de la position du cycle pentanique et de la distance intramoléculaire entre les groupes hydroxyle et cétone, contenus dans la molécule du cyclopentano-perhydro-phénanthrène.

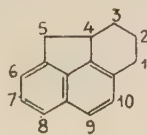
Nous avons, tout d'abord, fait réagir le tétracétate de plomb sur l'hydroxy-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (XI) en vue de le transformer en hydroxy-8 hydroxyméthylène-5 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (XIII) qui, par oxydation consécutive, aurait pu donner naissance à l'hydroxy-8 cét-5 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (XIV) cherché, premier terme de nos recherches.

Malheureusement, l'oxydation du phénol nous a conduit, lors de deux essais successifs (le nombre de nos essais étant limité à cause des faibles quantités de phénol dont nous disposions), à des produits impurs et résineux, dont nous n'avons pu isoler aucun corps défini.

Devant l'échec de notre tentative de passer au composé XIV en partant du phénol XI, nous avons cherché à résoudre le problème d'une façon détournée.

Nous avons tout d'abord tenté d'oxyder le bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (X) par le tétracétate de plomb, de manière à greffer la fonction alcool en position 5. Par application d'une réaction de Grignard, nous eus-

(1) La numérotation adoptée dans ce travail pour le squelette carboné du méthylène-4,5 phénanthrène est la suivante :



(2) Il est à noter qu'aucun dérivé de cet hydrocarbure, dans cette position, n'est signalé jusqu'à présent dans la littérature.

sions pu revenir ensuite au phénol correspondant qui, par oxydation ménagée, aurait pu conduire à l'hydroxy-8 céto-5 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (XIV) cherché.

Mais, dans ce cas, encore, nos tentatives d'oxydation du produit par le tétracétate de plomb n'ont pas abouti. Nous avons effectué, dans diverses conditions expérimentales, plusieurs essais au cours desquels nous avons toujours récupéré, presque intégralement, le corps de départ, à côté de petites quantités de produits résineux. Il est à noter qu'un tel comportement du bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4

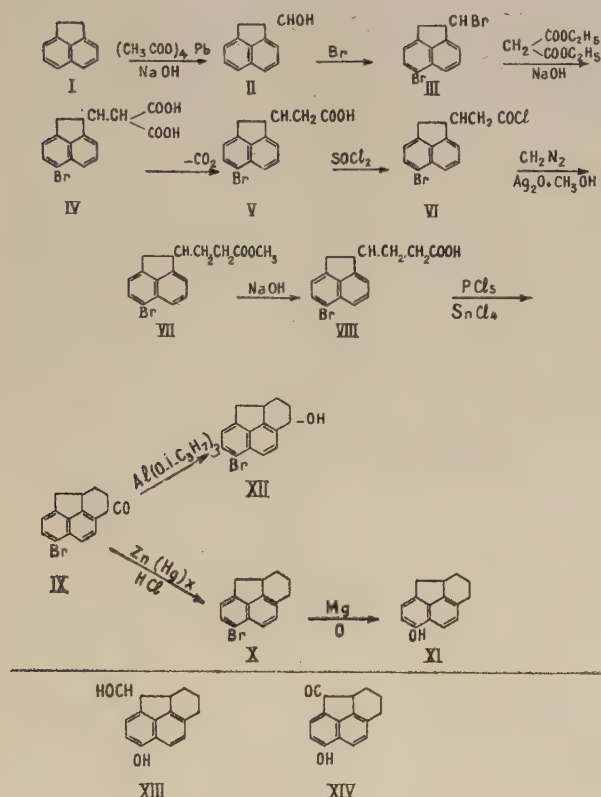
bromo-8 méthylène-4,5 phénanthrène, l'atome de brome participe lui-même à la réaction et on obtient l'hydrocarbure méthylène-4,5 phénanthrène.

Note. — Dans le tableau I, nous présentons la suite des réactions qui ont abouti, à partir de l'acénaphène, aux divers composés mentionnés dans ce chapitre.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le point de départ de nos recherches a été l'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique (VIII) dont la préparation est décrite au chapitre II, p. 20.

TABLEAU I



méthylène-4,5 phénanthrène (X) vis-à-vis du tétracétate de plomb, à la lumière de toutes les oxydations de ce genre que nous avons effectuées au cours de nos recherches, reste difficilement explicable.

En raison de l'insuccès de nos essais de greffer la fonction cétone sur la molécule du XI, par les deux voies précédentes, nous avons été contraint d'arrêter cette partie de nos recherches au stade XI.

Avant de passer à l'exposé de la partie expérimentale, concernant la synthèse des composés mentionnés dans ce chapitre, nous voulons signaler encore qu'en cherchant à déshydrogéner le bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène en

1. Céto-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (IX).

Cette cétone a été obtenue par cyclisation, suivant la méthode de Friedel-Crafts, du chlorure de l'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique, en utilisant le tétrachlorure d'étain anhydre comme catalyseur.

MODE OPÉRATOIRE

a) Préparation du chlorure de l'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique

Dans un ballon d'un litre, contenant une suspension de 24 g (0,08 mol.) d'acide VIII sec. dans 200 cm³ de benzène anhydre, on ajoute, par portions et en agitant, 22 g (0,11 mol.) de pentachlorure de phosphore pulvérisé et sec, le produit du commerce étant séché et débarrassé de POCl_3 par chauffage au bain-marie bouillant sous vide.

Le ballon est refroidi dans la glace et il est protégé contre l'humidité par un tube à chlorure de calcium.

De l'acide chlorhydrique se dégage.

On abandonne ensuite le mélange à la température ordinaire pendant deux heures. Tout l'acide et le pentachlorure de phosphore passent en solution.

b) Cyclisation

La solution benzénique du chlorure de l'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique ainsi préparée, est refroidie dans un mélange réfrigérant jusqu'à commencement de solidification du benzène. On ajoute alors, en agitant, 18 cm³ de SnCl_4 anhydre (environ 0,16 mol.) dilué avec 20 cm³ de benzène. On observe la formation, immédiatement, du complexe stannique, de couleur brune.

On laisse le mélange réactionnel séjourner dans

un bain de glace pendant un quart-une demi-heure encore et on l'hydrolyse par addition de glace, suivie d'une addition de 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Afin de faciliter l'hydrolyse, on ajoute quelques cm³ d'éther, dans lequel le complexe stannique est soluble, et on agite jusqu'à dissolution complète. La couche benzénique est décantée, et la couche aqueuse extraite deux fois à l'éther.

Les extraits étherés et benzéniques réunis sont lavés avec une solution d'acide chlorhydrique à 5 %, à l'eau et, enfin avec une solution de soude à 5 % et de nouveau à l'eau.

On recueille, par évaporation de l'éther et du benzène, une huile qui se prend en masse au bout de quelques heures.

On obtient ainsi le céto-1 bromo-8 tétrahydro-1, 2, 3, 4 méthylène-4,5 phénanthrène (IX) brut, coloré en brun foncé, avec des rendements de l'ordre de 90 %.

Ce produit, recristallisé une fois dans l'alcool, a été utilisé pour nos synthèses ultérieures.

Un échantillon du produit brut est distillé sous vide : il passe alors à 207-208°/1 mm et se solidifie par refroidissement. Le produit de la distillation, recristallisé deux fois dans l'alcool, se présente sous forme de cristaux légèrement colorés en jaune, fondant à 115-116°.

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour C ₁₅ H ₁₁ OBr	C % : 62,71;	H % : 3,83
Trouvé	C % : 62,42;	H % : 3,76
	62,65	3,81

Dosage de brome :

Calculé	Br % : 27,79
Trouvé	Br % : 28,20

Nous avons préparé l'oxime et la semicarbazone correspondant à cette cétone.

Oxime.

On l'obtient facilement par chauffage pendant une heure au bain-marie, d'une solution alcoolique de IX avec les quantités correspondantes de chlorhydrate d'hydroxylamine et de pyridine. Le mélange réactionnel est versé dans l'eau et le produit précipité est recristallisé trois fois dans l'alcool.

L'oxime ainsi obtenue se présente en aiguilles blanches de point de fusion : 241-242°.

Dosage d'azote :

Calculé pour C ₁₅ H ₁₂ NOBr.....	N % : 4,63
Trouvé	N % : 4,45 et 4,51

Semicarbazone.

Recristallisée dans l'acide acétique (cristaux blancs), elle fond à 295-296°.

2. Hydroxy-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (XII).

Cet alcool a été obtenu par réduction à l'isopropylate d'aluminium du céto-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène.

La préparation de ce composé, en dehors de son propre intérêt, a été entreprise dans le but de contrôler la position dans laquelle le groupe hydroxyle s'introduirait dans la molécule, par action du tétracétate de plomb sur X, réaction qui, comme nous l'avons déjà signalé, a échoué par la suite.

MODE OPÉRATOIRE

4,3 g (0,015 mol.) de céto-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène sont chauffés avec une solution de 12,2 g (0,06 mol.) d'isopropylate d'aluminium dans 70 cm³ d'alcool isopropylique au bain d'huile, à léger reflux, pendant une heure.

On substitue ensuite au réfrigérant ascendant le réfrigérant spécial de Hahn, modifié comme il est décrit dans *Organic Reactions*, vol. II, page 197, et on continue à chauffer le mélange de manière à entretenir une distillation très lente.

Après trois heures de chauffage, le test de l'acétone à l'aide de la dinitro-2,4 phénylhydrazine, devient négatif. A ce moment, on a recueilli environ 20 cm³ de distillat.

Le mélange réactionnel est alors refroidi et le complexe formé est hydrolysé de la façon habituelle, par traitement avec 250 cm³ d'eau glacée contenant 13 g d'acide sulfurique, puis on abandonne le mélange au repos pendant quelques heures.

Le précipité formé, est filtré, lavé à l'ammoniaque dilué et de nouveau à l'eau.

L'hydroxy-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène obtenu est recristallisé dans le benzène. On recueille ainsi 3,2 g d'un produit fondant à 130°. Le rendement est de 75-80 %.

Après trois recristallisations dans le benzène, on obtient des aiguilles fines incolores de point de fusion : 139°.

Dosage de brome :

Calculé pour C ₁₅ H ₁₃ OBr.....	Br % : 27,68
Trouvé	Br % : 27,4 et 27,6

3. Bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (X).

Ce dérivé bromé a été obtenu à partir du céto-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène, par réduction, soit par la méthode de Clemmensen, soit par la méthode de Wolff-Kishner.

MODE OPÉRATOIRE

a) Réduction par la méthode de Clemmensen

Après plusieurs essais dans différentes conditions, les meilleurs rendements (50 %) ont été obtenus en adoptant la technique suivante :

L'amalgamation du zinc a été faite suivant les indications de Martin : un mélange de 80 g de zinc en poudre, 5,6 g de chlorure mercurique, 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 100 cm³ d'eau est agité pendant 5 minutes. La solution aqueuse est ensuite décantée. On ajoute alors 150 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 150 cm³ d'acide acétique cristallisable, 50 cm³ de toluène et 25 g de céto-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène et on porte à un vif reflux, pendant 24 heures, au cours desquelles environ 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés par portions de 25 cm³ à des intervalles de 6 heures. Après refroidissement à la température du laboratoire, la couche toluénique est décantée et la couche aqueuse diluée avec 200 cm³ environ d'eau est extraite plusieurs fois à l'éther.

La couche toluénique et les extraits étherés sont réunis, lavés à l'eau et séchés sur chlorure de calcium. Par évaporation des solvants, on obtient une huile qui, distillée sous pression réduite, passe vers 180-182°/1,5 mm.

Le liquide recueilli (12 g) très légèrement coloré en jaune et qui se prend immédiatement en masse, est le bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (rendement : 50 % environ).

Recristallisé dans l'alcool méthylique, il se présente sous forme de paillettes magnifiques, très légèrement colorées en jaune et fondant à 61-62°.

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour C ₁₅ H ₁₃ Br..	C % : 65,93;	H % : 4,76
Trouvé	C % : 66,00;	H % : 4,80
	66,01	4,83

Dosage de brome :

Calculé	Br % : 29,3
Trouvé	Br % : 29,6 et 29,2

Note. — Nous n'avons pas pu préparer le picrate de cet hydrocarbure.

b) Réduction par la méthode de Wolff-Kishner

Elle a été essayée dans le but d'améliorer les rendements de la réduction selon Clemmensen, que nous venons de décrire, et aussi de vérifier si, en raison des conditions énergiques de la réaction et de la présence de soude, il ne pouvait pas se substituer en même temps un groupe hydroxyle, à l'atome de brome nucléaire, avec formation du phénol XI correspondant.

Malheureusement, cette substitution ne se fait que sur des quantités négligeables. D'autre part, le rendement de la réduction ne dépasse pas 40-50 % environ.

La technique que nous avons utilisée est celle de Huang-Minlon [24], qui consiste à effectuer la réduction à la pression atmosphérique et sans isoler préalablement l'hydrazone formée.

La température de 190-200°, favorable à la décomposition est atteinte en se servant de diéthylène-glycol comme solvant.

Dans un ballon de 150 cm³ à trois tubulures, muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on prépare une solution de 3 g de sodium dans 60 cm³ de diéthylène-glycol, dans laquelle on ajoute par la suite 5 g de céto-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (0,017 mol.) et 4 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 92 % (0,07 mol.).

Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure.

La température monte jusqu'à 140°. Afin de pouvoir atteindre la température de 190-200°, l'eau et l'excès d'hydrazine sont éliminés par distillation (aidée par un léger vide) jusqu'à ce que la température dans le liquide monte à 190-200°. Le reflux est alors maintenu à cette température pendant dix heures environ.

Après refroidissement du mélange, on dilue avec de l'eau et on ajoute 40 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 %. On extrait, ensuite, plusieurs fois à l'éther et la solution étherée est lavée avec une solution de soude diluée, afin de faire passer dans l'eau, sous forme de phénate, le phénol XI, éventuellement formé.

Par acidification de la couche aqueuse filtrée, on n'obtient que des traces de phénol.

La couchée étherée est lavée à l'eau et séchée.

Par évaporation de l'éther, on obtient un liquide jaune qui est distillé sous pression réduite.

On recueille ainsi, vers 180°/1,5 mm, 2 g d'un liquide jaune qui se solidifie partiellement et qui, recristallisé dans l'alcool a été identifié au bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénan-

thène, ainsi obtenu avec un rendement de 45 % environ.

4. Hydroxy-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (XI).

Ce composé a été obtenu par oxydation du dérivé organomagnésien mixte du bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène.

MODE OPÉRATOIRE

Dans un ballon de 250 cm³, à quatre tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome, et d'un tube abducteur d'hydrogène, on introduit 2 g de magnésium en poudre (0,08 at.) que l'on couvre avec de l'éther anhydre. On fait passer un courant d'hydrogène, ajoute un cristal d'iode et commence à verser goutte à goutte par l'ampoule une solution de 15,4 g (0,056 mol.) de bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène et de 2,4 g (0,022 mol.) de bromure d'éthyle dans 150 cm³ d'éther. La durée de l'addition est de deux heures environ. La réaction est aidée constamment par un chauffage continu qui entretient un léger reflux.

La formation de l'organomagnésien est très lente.

Après l'addition de l'halogénure, on continue le chauffage pendant huit heures environ. Entre temps, on a ajouté 30 cm³ de benzène anhydre. L'organomagnésien mixte formé prend une coloration brun foncé.

Le mélange est ensuite refroidi à — 10° — 15°. On procède alors à l'oxydation, en faisant passer dans le ballon, de l'oxygène sec, par le tube débouchant au-dessus de la solution étherée, qui est en même temps fortement agitée.

Lorsque toute absorption d'oxygène a cessé, le mélange est décomposé par de la glace et de l'acide sulfurique à 20 %, de la façon habituelle.

La couche étherée est ensuite décantée et la solution aqueuse extraite plusieurs fois à l'éther. Les extraits étherés réunis sont traités avec une solution de soude à 15 %, à trois reprises et la solution aqueuse, du phénate formé, est décolorée par du noir animal et filtrée.

Par acidification, le phénol précipite en faibles quantités. Cette suspension aqueuse est alors extraite à l'éther, jusqu'à épuisement. Après évaporation de l'éther, on recueille une huile qui, distillée sous 2 mm, passe vers 180°, en donnant un liquide se prenant en masse au bout de quelques heures.

On obtient ainsi 1,5 g d'hydroxy-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (rendement :

15 % environ), qui, recristallisé dans l'hexane, fond à 109° et se présente sous forme de cristaux légèrement colorés en jaune, très solubles dans l'alcool.

Avec le temps il prend une coloration rouge foncé.

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour C ₁₅ H ₁₄ O..	C % : 85,71;	H % : 6,67
Trouvé	C % : 85,74;	H % : 6,68
	85,76	6,71

Remarque. — Par évaporation de la solution étherée, séparée après le traitement à la soude, on obtient un liquide qui est soumis à une distillation fractionnée, sous 3 mm. On recueille ainsi une fraction principale qui passe à 153-156° et se prend immédiatement en masse. Par recristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux blancs, fondant à 45°. Ce corps, qui ne contient pas de brome, donne un picrate de point de fusion : 149°.

Ces données concordent avec celles qui sont indiquées par Bachman et Sheehan [16] pour le tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène.

Sa formation peut donc être expliquée, comme dans le cas analogue du bromo-5 acénaphène (voir page 13) par le fait que les rendements de la formation de l'organomagnésien mixte sont supérieurs à ceux de son oxydation et que par la suite l'hydrolyse engendre la formation de l'hydrocarbure correspondant.

5. Essais de déshydrogénation du bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène.

La déshydrogénation de ce composé a été entreprise en vue d'obtenir le bromo-8 méthylène-4,5 phénanthrène. Malheureusement l'atome de brome ne résiste pas à la déshydrogénation et au lieu du dérivé cherché, nous avons obtenu l'hydrocarbure correspondant, non bromé, qui est le méthylène-4,5 phénanthrène.

La déshydrogénation a été effectuée en utilisant comme catalyseur le palladium, sur support de noir végétal.

Préparation du catalyseur de déshydrogénation

Dans une solution de 1 g de chlorure palladiéux dans 6 cm³ d'eau, additionnée d'une goutte d'acide chlorhydrique, on ajoute 7 cm³ de formol à 33 % et 1 g de charbon végétal (type Norit), purifié préalablement par traitement à l'acide nitrique à 10 % à chaud (bain-marie).

Dans ce mélange, maintenu à une température

inférieure à 5°, on ajoute, en agitant, 6 g de potasse diluée dans 6 cm³ d'eau. Quand l'addition de la potasse est terminée, on élève la température du mélange à 60° et l'on garde le tout à cette même température pendant un quart d'heure.

On lave ensuite, par décantation, plusieurs fois à l'eau distillée, finalement avec une solution diluée d'acide acétique; on filtre sur Büchner et on continue à laver à l'eau jusqu'à élimination de l'alcali et des ions chlore.

Le catalyseur ainsi obtenu est séché à l'étuve.

Déshydrogénation

Dans un petit ballon rodé, auquel est soudé un tube abducteur de gaz, débouchant à 1,5 cm du fond du ballon, et muni d'un petit réfrigérant ascendant, on introduit 2,5 g de bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène et 0,3 g de charbon palladié, préparé comme il est décrit ci-dessus.

Le mélange est ensuite chauffé sur un bain métallique, tenu à une température de 280-320°, tandis que, par le tube latéral, on fait passer un courant de gaz carbonique sec, très lent.

De l'hydrogène se dégage, qui est recueilli et mesuré de la façon habituelle, sur une cuve contenant de la potasse concentrée. Le chauffage est continué pendant une heure, jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène soit arrêté.

Nous avons recueilli ainsi 250 cm³ environ d'hydrogène. Le mélange réactionnel est ensuite dissous dans le benzène et la solution benzénique filtrée.

Par évaporation du benzène, on obtient 1,7 g (rendement 95 %) d'un solide fondant à 108°.

Ce corps, recristallisé deux fois dans le méthanol, se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 113-114°.

Son picrate (aiguilles jaune-orangé) fond à 165-166°.

Ces données sont en accord complet avec celles indiquées dans la littérature [16] pour le méthylène-4,5 phénanthrène.

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour C ₁₅ H ₁₀	C % : 94,73; H % : 5,31
Trouvé	C % : 93,99; H % : 5,32
	94,07 5,29

CHAPITRE IV

INFLUENCE SUR LES PROPRIÉTÉS SPECTRALES DE LA POSITION DES GROUPEMENTS ALCOYLÉS DANS LA MOLÉCULE DE QUELQUES HYDROCARBURES POLYNUCLÉAIRES (CAS DES POSITIONS α ET PÉRI) CONSIDÉRATIONS SUR LA TENSION DU CYCLE PENTANIQUE DANS LA MOLÉCULE DE L'ACÉNAPHTÈNE

Dans cette partie de nos recherches, nous avons voulu apporter une contribution à l'interprétation du spectre d'absorption de l'acénaphène, ainsi qu'à quelques particularités du comportement chimique de cet hydrocarbure, plus précisément en ce qui concerne la réactivité de la deuxième position péri, restante, sur laquelle la création d'un cycle heptagonal est apparue possible, alors que la formation d'un cycle pentagonal n'a jamais pu être réalisée.

Ces deux aspects de notre travail, que nous allons considérer séparément, nous amènent à produire les remarques suivantes :

1. Sur l'effet additif et « péri » des groupements méthyléniques.

Il est connu que, d'une façon générale, les changements produits dans l'allure des spectres des hydrocarbures aromatiques, par la substitution à un atome d'hydrogène du noyau d'un groupement alcoyle, se traduisent par un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome), sans modifier sensiblement l'aspect général du spectre.

La théorie quantique de l'absorption lumineuse attribue cet effet bathochrome à la diminution de la différence d'énergie séparant l'état fondamental de la molécule de son premier état excité.

Cette diminution peut résulter soit d'un abaissement du niveau énergétique de l'état excité, soit d'une élévation du niveau de l'état fondamental, soit des deux effets à la fois. Les raisons de ces changements énergétiques ne sont pas encore entièrement connues. L'introduction du substituant alcoyle ne peut pas produire une nouvelle structure de résonance de type normal.

L'existence des effets bathochromes des alcoyles est attribuée à deux facteurs; l'effet d'hyperconjugaison et l'effet inductif de ces substituants.

L'hyperconjugaison correspond à une conjugaison réduite, entre les électrons π des doubles liaisons $C=C$ du noyau et les électrons de la pseudo triple liaison $C\equiv H_3$ et de la pseudo double liaison $C=H_2$ des groupements saturés $-CH_3$ et CH_2 , conjugaison qui a lieu sans déplacement appréciable des charges, mais qui d'après Mulliken [25] peut apporter une contribution partielle à l'augmentation de l'énergie de résonance du dérivé alcoylé.

L'effet inductif correspond à un déplacement d'électrons des groupes méthyle ou méthylène vers la molécule de l'hydrocarbure aromatique, déplacement résultant de la différence d'électronégativité qui existe entre un atome de carbone saturé et un atome de carbone benzénique. Entre ces deux effets, la contribution de l'effet inductif paraît plus importante, mais l'ensemble du problème reste très complexe.

Du point de vue qualitatif, l'étude comparative de l'effet bathochrome des dérivés alcoylés, faisant partie d'une même série, se réfère, en général, aux positions relatives du maxima des plus lointaines bandes d'absorption vers le visible (λ max), l'étude de l'évolution de ces positions se prêtant mieux à l'interprétation qualitative du phénomène.

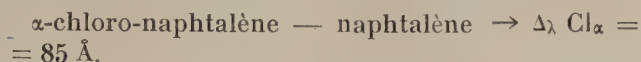
C'est cette λ max et ses différences $\Delta\lambda$ max que nous avons déterminées dans les séries des hydrocarbures, qui constituent l'objet de notre travail.

D'autre part l'effet bathochrome produit par la substitution du groupe alcoyle à des atomes d'hydrogène des hydrocarbures aromatiques, effet que nous avons très brièvement rappelé plus haut, n'est pas lié spécifiquement à ces substituants, mais il se retrouve également dans le cas des substituants différents comme par exemple les halogènes.

C'est dans ce dernier cas que Clar et Marschalk [4], dernièrement, en étudiant les spectres d'absorption de quelques dérivés halogénés du naphthalène, de l'anthracène et du tétracène, de

constitution analogue, ont pu constater, en ce qui concerne les rapports entre la substitution de ces dérivés halogénés et leur effet bathochrome que :

1° L'influence des atomes d'halogènes sur le déplacement des bandes d'absorption d'un même type, par rapport à celles de l'hydrocarbure non substitué, est purement additive pour les dérivés substitués en position α ou en méso. Exemple :



2° Pour les dérivés substitués en position péri on constate que les atomes de chlore produisent un décalage très supérieur à celui que permettrait de prévoir la règle d'additivité précédente. Exemple :



Ce dernier effet est désigné comme *effet péri*.

Marschalk [26] a étendu dernièrement ces études à quelques dérivés sulfurés des hydrocarbures mentionnés et il a constaté également l'existence d'un effet péri pour les atomes de soufre dans cette même position.

L'explication de cet effet péri donnée par ces auteurs, consiste à l'attribuer à l'interpénétration des orbitales électroniques (pénétration de l'ordre de 1,20 Å, pour le cas des atomes de chlore) qui a lieu si le rayon ionique des atomes de chlore est appliqué à une configuration coplanaire de la molécule.

« Dans ce cas, une conjugaison entre les deux atomes de chlore pourrait être envisagée. Celle-ci aurait, dans une certaine mesure, un caractère de double liaison conférant aux électrons engagés les propriétés d'électrons π délocalisés. De ce fait, ceux-ci participeraient au système de résonance de la molécule et seraient la cause de l'effet bathochrome extraordinaire que nous désignons comme effet péri. »

On pourrait également envisager, d'après ces auteurs, que, compte tenu du fait qu'il est impossible de loger les orbitales électroniques de deux atomes de chlore dans l'espace disponible entre les deux sommets de l'hydrocarbure (distance $\rightarrow$ 2,41 Å, rayon ionique du chlore $\rightarrow$ 1,81 Å), il se produit une déflexion hors du plan de la molécule mais ce cas devrait entraîner un effet hypsochrome.

Nous avons cherché à vérifier si cet effet péri des atomes de chlore et de soufre pouvait se trouver dans le cas des substituants méthyléniques. Nos recherches ont pris, comme hydrocarbure de départ, le naphtalène.

Une telle étude, intéressante en elle-même, pourrait aider de plus à l'éclaircissement du mécanisme de l'origine de cet effet péri, compte tenu de la nature du groupe méthylénique qui, à l'encontre des atomes de chlore, ne dispose pas de doublets libres d'électrons.

Nous avons donc été conduits à étudier spectroscopiquement les composés suivants :

Naphtalène; α -méthyl naphtalène; α -éthyl naphtalène; diméthyl-1,5 naphtalène; diméthyl-1,8 naphtalène; triméthyl-1,4,8 naphtalène; acénaphène; méthyl-5 acénaphène; hexahydropyrène; péritraméthylène acénaphène; ainsi que quelques dérivés bromés intermédiaires de certains de ces hydrocarbures.

Les bandes d'absorption max (λ max) ainsi que les $\Delta\lambda$ max de ces hydrocarbures sont consignées dans le tableau II; leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet sont représentés comparativement dans les figures 1, 2 et 3.

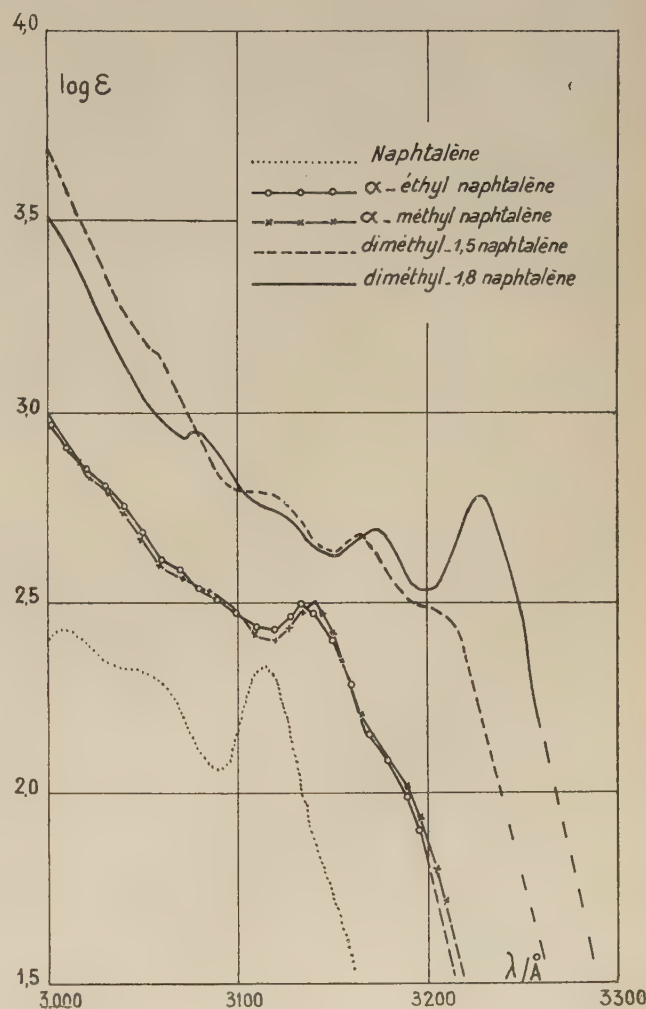


Fig. 1.

TABLEAU II

HYDROCARBURE	λ max. Å	$\Delta\lambda$ max.	$\Delta\lambda$ CH ₃ α	$\Delta\lambda$ CH ₂ CH ₃ α	$\Delta\lambda$ Br α	EFFET PÉRI
Naphtalène	3115					
α -méthyl-naphtalène	3140	25	25			
α -éthyl-naphtalène	3135	20		20		
Diméthyl-1,5 naphtalène....	3165	50	2.25			
Diméthyl-1,8 naphtalène....	3230	115	2.25			65 (CH ₃ /CH ₃)
Acénaphène	3210	95	2.25			45 (C 5)
Hexahydropyrène	3310	195	4.25			2.47 (C 6)
Péritétraméthylène acénaphène.....	3300	215	2.25	2.20		45 + 50 (C 7)
Méthyl-5 acénaphène.....	3245	130	3.25 + 10			45
Bromo-5 acénaphène.....	3255	140	2.25		45	45
Bromo-4 diméthyl-1,8 naphtalène.....	3280	165	2.25		45 + 5	65
Triméthyl-1,4,8 naphtalène.	3257	142	3.25 + 2			65

Les résultats que nous avons obtenus peuvent être résumés comme suit :

1° Tout d'abord en comparant les spectres d'ab-

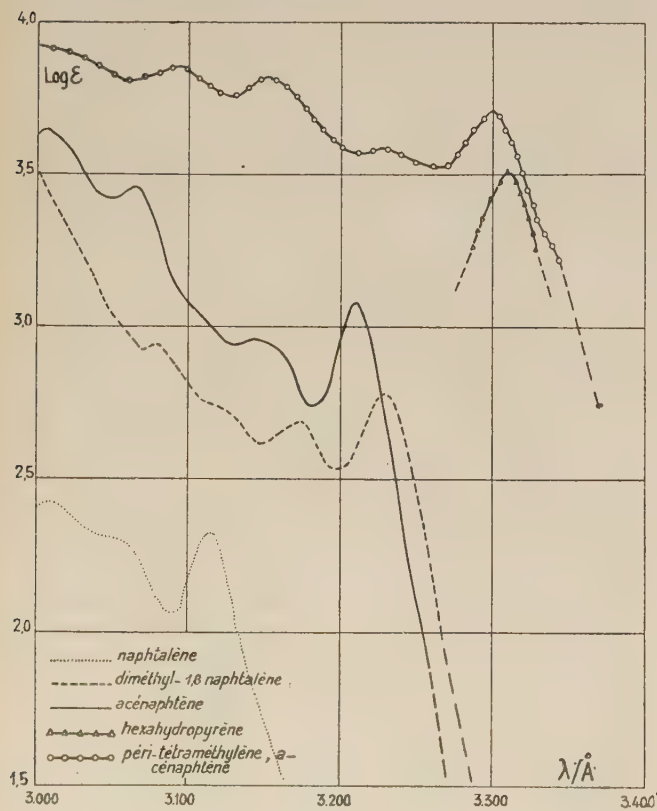


FIG. 2.

sorption du naphtalène, de l' α -méthyl naphtalène et du diméthyl-1,5 naphtalène, nous avons constaté que, pour la position α , l'influence du groupement —CH₃ sur le déplacement des bandes d'absorption max est additive et que sa valeur est :

$$\Delta\lambda - \text{CH}_3 = 25 \text{ Å}$$

2° Nous avons constaté, lorsque les groupements

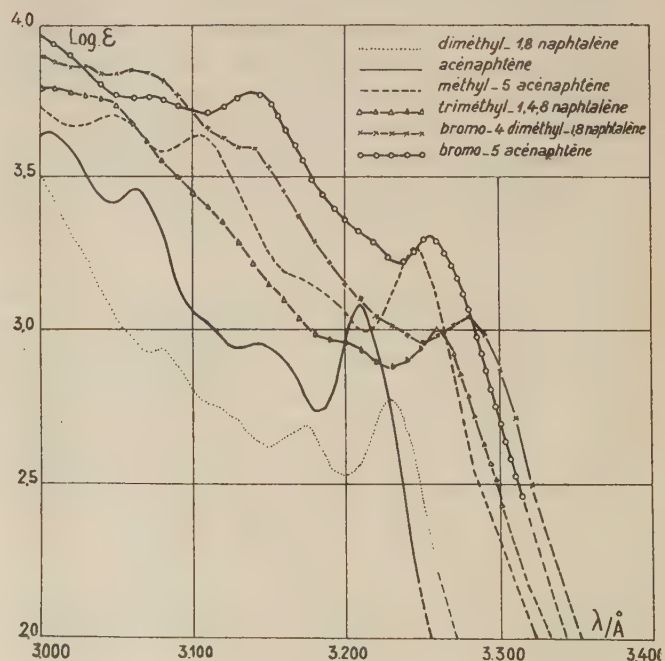


FIG. 3.

—CH₃ se placent en position péri, l'existence d'un effet péri, qui se traduit par un décalage de la bande d'absorption maxima, supérieur à celui de l'additivité cité dans le paragraphe précédent. C'est ainsi que dans le cas du diméthyl-1,8 naphthalène, nous avons trouvé que cet effet péri se traduit par un incrément :

$$\Delta\lambda \text{ incrément péri } \text{---CH}_3 = 65 \text{ \AA}$$

3. Dans le spectre d'absorption de l'acénaphène, on constate que sa bande d'absorption max est située à 3210 Å.

Etant donné que du point de vue du comportement spectral, les groupements —CH₂— et —CH₃ se confondent, on constate que dans le cas du pont méthylénique —CH₂—CH₂— l'effet péri continue d'exister, mais qu'il est plus faible que celui du diméthyl-1,8 naphthalène et que plus précisément il est :

$$\Delta\lambda \text{ incrément péri CH}_2\text{---CH}_2 = 45 \text{ \AA}$$

$$(\lambda \text{ max acénaphène } 3210 = 3115 \text{ (naphthalène)} + 2.25 + 45)$$

Cette diminution de l'effet péri est, à première vue, surprenante, si on se réfère à l'explication donnée par Clar et Marschalk. En effet, dans le cas de l'acénaphène où l'établissement du cycle pentagonal contraint les deux —CH₂ à se rapprocher plus que ne le sont les —CH₃ libres dans le cas du diméthyl-1,8 naphthalène, l'effet péri devrait être supérieur.

4° Cette constatation nous a amené à étudier le comportement spectral de quelques autres hydrocarbures, dans lesquels la distance des deux groupes méthyléniques est intermédiaire entre celle qui existe dans l'acénaphène et le diméthyl-1,8 naphthalène.

Nous avons ainsi comparé les bandes d'absorption maxima de l'hexahydropyrène et du péri-tétraméthylène-acénaphène.

Pour l'hexahydropyrène le λ_{max} se situant à 3310 Å [27]; il en résulte un effet péri pour le cycle hexagonal égal à 47 Å.

$$3310 \text{ \AA} = 3115 \text{ (naphthalène)} + 4.25 (\text{---CH}_3) + 2.47 \text{ (péri)}$$

Dans le cas du péri-tétraméthylène-acénaphène, pour lequel nous avons trouvé que le λ_{max} se situe à 3300 Å, nous attribuons au cycle heptagonal un effet péri égal à 50 Å. Ceci résulte du fait que nous admettons que le cycle heptagonal est constitué de deux restes —CH₂—CH₃, pour lesquels leur $\Delta\lambda$ —CH₂—CH₃, établie par comparaison entre

le spectre de l' α -éthyl-naphthalène et celui du naphthalène, a été trouvé égale à 20 Å.

$$3300 \text{ \AA} = 3210 \text{ (acénaphène)} + 2.20 + 50$$

On voit donc que l'effet péri diminue pour les divers cycles dans l'ordre :

effet du cycle à C 7 > du cycle à C 6 > du cycle à C 5

La distance C—C du pont méthylénique dans l'acénaphène, déterminée par Kitaigorodskii [28] par diffraction des rayons X, a été trouvée égale à 1,64 Å, c'est-à-dire qu'elle est exceptionnellement grande (distance des liaisons simples C—C 1,54 Å).

Mais étant donné que pour le cycle hexagonal cette distance doit être plus grande que 1,64 Å et encore plus grande pour le cycle heptagonal, on arrive à la conclusion que le raccourcissement de la distance C—C des groupes méthyléniques substitués, provoque un effet contraire à celui qu'on pouvait déduire de l'explication donnée par Clar et Marschalk, dans le cas des atomes de chlore.

Nous allons essayer maintenant d'interpréter d'une façon qualitative les résultats que nous avons obtenus et exposés plus haut. Le moment dipolaire de l'acénaphène, déterminé expérimentalement par H. Lombroso [29] a été trouvé égal à 0,97 D.

Cette valeur est inférieure à celle calculée théoriquement et qui correspond aux moments imputables à l'effet inductif uniquement des —CH₂ [30].

On pourrait donc conclure que l'effet inductif du cycle auquel ce moment se rattache, est inhibé par les tensions qui s'exercent dans le cycle pentagonal [31]. (L'allongement de la liaison CH₂—CH₂ dans la molécule de l'acénaphène est attribué à l'existence de ces tensions internes [28].)

D'autre part, l'appoint de l'hyperconjugaison doit être très faible. L'hyperconjugaison d'un groupe —CH₃ en résonance avec un système aromatique, est inférieure à celle d'un groupe —CH₂ méthylénique sous les mêmes conditions [32], ce qui amène à conclure, dans le cas où son action est prépondérante par rapport à l'effet inductif, que la valeur de λ_{max} du diméthyl-1,8 naphthalène doit être plus petite que celle de l'acénaphène, déduction qui est contredite par les résultats expérimentaux.

Ainsi, dans notre cas, il faudrait plutôt admettre :

a) que dans les cycles à 5, 6 et 7 atomes de carbone, il existe une tension;

b) que ces tensions provoquent une inhibition partielle de la conjugaison, en général, des cycles avec le noyau naphthalénique;

c) que cette inhibition décroît du cycle pentagonal au cycle hexagonal et au cycle heptagonal.

Ainsi nous sommes amené à proposer l'explication qualitative suivante de l'effet péri des groupements méthyléniques étudiés dans ce travail :

La présence de deux groupements $-\text{CH}_3$ ou CH_2 , dont le rayon Van der Waals est de 2 Å, sur les sommets de deux atomes de carbone aromatiques en position péri, dont la distance est de 2,41 Å, provoque une répulsion réciproque de ces groupements. Malgré cette répulsion, les substituants restent dans le plan de la molécule.

Pour que cela demeure possible, il faut admettre une déformation du noyau naphthalénique, dont l'importance varie parallèlement avec la valeur de l'absorption et plus précisément dans l'ordre :

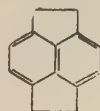
$\text{CH}_3/\text{CH}_3 > \text{cycle à C 7} > \text{cycle à C 6} > \text{cycle à C 5}$

2. Effets de la tension du cycle pentagonal et du noyau naphthalénique de la molécule de l'acénaphène.

Nous sommes en mesure d'apporter à l'appui de l'explication précédente quelques faits expérimentaux de nature chimique, que nous exposons ci-après en nous limitant au cas de l'acénaphène. Si cette explication correspond à une réalité, il faudrait que dans la molécule de l'acénaphène, les positions en para par rapport au pont méthylénique présentent, en quelque sorte, une distorsion inverse de celle qui existe pour les positions participant au cycle pentanique, c'est-à-dire qu'elles s'écartent légèrement.

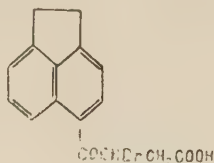
Un tel écartement devrait défavoriser la création d'un deuxième cycle pentagonal sur ces positions restantes.

En effet, l'hydrocarbure correspondant à cette cyclisation, l'acénaphène,



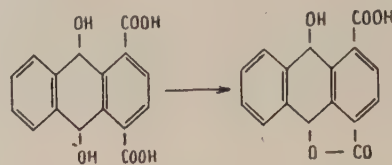
n'a jamais pu être obtenu, malgré les essais effectués par Mayer et Kaufmann [33] et d'autres expérimentateurs.

Fieser [34] a signalé également que la cyclisation de l'acide β -(acénaphthoyl-5) bromo propionique, ne

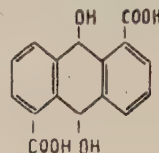


se fait pas dans le sens de l'obtention d'un cycle à 5 atomes de carbone. D'autres faits prouvant

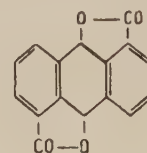
cette impossibilité d'obtention de deux cycles pentagonaux dans deux positions péri, vis-à-vis l'une de l'autre, se retrouvent dans les observations de Scholl et coll. [35] suivant lesquelles l'acide anthrahydroquinone-1,4 dicarboxylique ne conduit qu'à la monolactone :



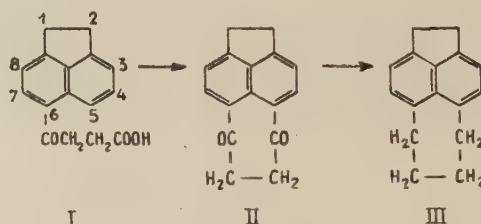
tandis que l'acide anthrahydroquinone-1,5 dicarboxylique



conduit bien à la dilactone :

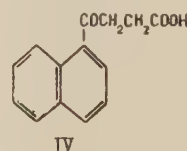


D'autre part, Fieser [34], en étudiant la condensation de l'anhydride succinique avec l'acénaphène, a obtenu le péri-tétraméthylène acénaphène (III) suivant le schéma :



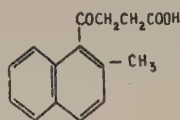
et vérifié ainsi la formation facile d'un cycle heptagonal.

Mais ce même auteur n'a jamais pu, au contraire, cycliser l'acide β -(naphtoyl-1) propionique :

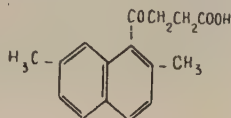


sur sa position péri, ce corps, dans les conditions de la cyclisation ($\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ fondu) se transforme en son isomère 2.

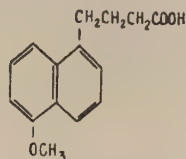
A noter de plus que l'acide β -(méthyl-2 naphthyl-1) propionique



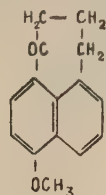
ou l'acide β -(diméthyl-2,7 naphthyl-1) propionique



ne se cyclisent pas davantage [34] tandis que l'acide γ -(méthoxy-5 naphthyl-1) butyrique



sous l'action de AlCl_3 , se cyclise en céto-méthoxy-homopéri-naphtane [36] :



On voit donc, en comparant les composés I et IV, que I ne se cyclise pas sur sa position 7 avec formation d'un cycle hexagonal, ou encore ne se transforme pas dans son isomère 7, comme cela se produit avec le composé IV, mais conduit de préférence à un cycle heptagonal.

Un tel comportement est en complet désaccord avec ce qui résulte des travaux de van Braun et d'autres expérimentateurs, c'est-à-dire que la formation d'un cycle en C 7 est très difficile surtout lorsque la formation d'un cycle en C 6 et C 5 est possible.

Ce fait, dans le cas de la succinoylation de l'acénaphène, a été attribué par Fieser à l'activité de la position péri restante, provoquée par le pont méthylénique.

Ces deux groupes de faits, à savoir l'impossibilité de la création d'un nouveau cycle en C 5 sur l'acénaphène sur ses positions péri restantes, et la facilité au contraire de la création d'un cycle en C 7, sont facilement interprétables par l'explication que nous avons donnée sur les causes de l'effet péri. La répulsion réciproque des groupements méthyléniques déterminerait une déformation de

tout le système nucléaire, ayant pour effet d'écarter les positions péri restantes, ce qui pourrait expliquer les anomalies relevées dans l'ordre de facilité de l'obtention des cycles en C 5, C 6 et C 7 de la molécule de l'acénaphène.

Naturellement d'autres études s'imposent, comme par exemple des mesures des moments dipolaires des composés étudiés, etc., qui seules pourraient fournir des données supplémentaires nécessaires pour une interprétation plus solide.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous exposons ci-après en détail les résultats de l'étude spectrophotométrique dans l'ultraviolet, à laquelle nous avons soumis divers hydrocarbures aromatiques dont nous décrivons les méthodes de synthèse et de purification.

A. Spectre d'absorption U.V.

Comme solvant nous avons utilisé le cyclohexane, purifié par traitements répétés avec de l'oléum à 10 % [37].

Les mesures ont été effectuées en utilisant le spectrophotomètre de Beckman, la fente étant toujours maintenue entre 5 et 6 mm, et avec une cellule de 1 cm.

Nous avons tenu, malgré qu'ils soient déjà mentionnés dans la littérature, à reproduire les spectres d'absorption de quelques dérivés : du naphthalène, de l'acénaphène, etc., afin que les comparaisons puissent être rapportées à des conditions expérimentales identiques. La région du spectre que nous avons étudiée s'étend au-delà de 3.000 Å.

Comme nous l'avons déjà signalé, parmi les divers maxima d'absorption observés et représentés sur le tableau III, c'est la position du maximum de la plus lointaine bande d'absorption vers le visible que nous avons pris comme point de comparaison, dans l'évaluation de l'effet produit par les substituants méthyléniques, sur le spectre d'absorption des hydrocarbures ci-dessus mentionnés.

B. Synthèse et purification des composés étudiés

Pour la synthèse des divers dérivés monométhylés ou mono-éthylés de l'acénaphène et du naphthalène, nous avons employé les méthodes classiques qui reposent sur la condensation des sulfates de méthyle ou d'éthyle avec le dérivé organomagnésien mixte de l'halogénure corres-

En ce qui concerne la préparation des dérivés polyméthylés du naphthalène, nous voulons signaler que nous avons été amené à mettre au point une nouvelle méthode générale, applicable plus spécialement dans le cas de l'obtention de dérivés diméthylés où les groupements méthylés sont fixés à des carbones voisins.

Cette méthode consiste à employer comme point de départ, dans le cas des dérivés méthylés du naphthalène, un anhydride naphthalénique, tel que, par exemple, l'anhydride naphthalénique 1,8, 1,2, etc., à le réduire à l'aide de l'hydrure de lithium et d'aluminium en dérivé hydroxyméthylé correspondant et à transformer ce dernier en dérivé dibromo-méthylé, lequel est réduit à son tour en dérivé diméthylé.

Nous avons employé cette méthode, jusqu'à présent, pour l'obtention plus particulièrement des

dérivés du diméthyl-1,8 naphthalène et triméthyl-1,4,8 naphthalène, et enfin du tétraméthyl-1,4,5,8 naphthalène dont la synthèse est en cours.

1. Acénaphène et naphthalène

Les échantillons utilisés pour les mesures spectroscopiques ont été obtenus par décomposition des picrates, préparés à partir des hydrocarbures purs correspondants et recristallisés plusieurs fois dans l'alcool.

2. α -méthyl-naphthalène

Ce corps a été préparé par action du sulfate de méthyle sur l'organomagnésien mixte de l' α -bromonaphtène purifié. Le produit brut obtenu est ensuite distillé et transformé en picrate. Le picrate

TABLEAU III

Naphtalène	3010	3115			Long. d'onde en Å
Mol.gr./1 : 0,0024 et 0,00015	(2,43)	(2,32)			log. ϵ
α -méthyl naphtalène		3140			Å
Mol.gr./1 : 0,00152		(2,50)			log. ϵ
α -éthyl naphtalène		3135			Å
Mol.gr./1 : 0,000474 et 0,000237		(2,48)			log. ϵ
Diméthyl-1,5 naphtalène		3165			Å
Mol.gr./1 : 0,00071		(2,675)			log. ϵ
Diméthyl-1,8 naphtalène	3080	3175	3230		Å
Mol.gr./1 : 0,000961	(2,945)	(2,69)	(2,772)		log. ϵ
Triméthyl-1,4,8 naphtalène			3260		Å
Mol.gr./1 : 0,000578 et 0,0000963			(2,98)		log. ϵ
Acénaphène	3005	3065	3145	3210	Å
Mol.gr./1 : 0,000675 et 0,0000675	(3,646)	(3,45)	(2,95)	(3,090)	log. ϵ
Méthyl-5 acénaphène	3050	3105	3245		Å
Mol.gr./1 : 0,0002842 et 0,0001137	(3,70)	(3,64)	(3,27)		log. ϵ
Péritétraméthylène acénaphène	3095	3150	3230	3300	Å
Mol.gr./1 : 0,000238 et 0,0001019	(3,85)	(3,81)	(3,58)	(3,71)	log. ϵ
Hexahydropyrène				3310	Å
Bromo-5 acénaphène	3075	3140	3255		Å
	(3,77)	(3,775)	(3,31)		log. ϵ
Bromo-4 diméthyl-1,8 naphtalène	3060	3280			Å
	(3,85)	(3,04)			log. ϵ

est décomposé et l'hydrocarbure régénéré est de nouveau distillé.

3. α -éthyl-naphtalène

Nous avons préparé ce corps à partir du naphtalène, par condensation, suivant la méthode de Friedel et Crafts, avec le chlorure d'acétyle et réduction de l' α -naphtyl-méthyl cétone obtenue, par la méthode de Clemmensen.

La condensation avec le chlorure d'acétyle a été effectuée suivant la technique de Badeley [38, 39].

L' α -éthyl-naphtalène obtenu par réduction de l' α -naphtyl-méthyl-cétone, a été rectifié quatre fois. Son picrate fond alors à 98-99°.

4. Diméthyl-1,5 naphtalène

Nous avons utilisé un échantillon qui a été aimablement mis à notre disposition par le professeur Sir Robert Robinson et le docteur J. C. Smith, du Dyson Perrins Laboratory de l'Université d'Oxford, auxquels nous adressons ici nos plus vifs remerciements.

Sa préparation ainsi que son spectre d'absorption ont déjà été décrits par Smith et coll. [40].

5. Diméthyl-1,8 naphtalène

Au début de nos recherches nous avons utilisé un échantillon provenant du même laboratoire.

Par la suite nous avons préparé nous-même ce produit par la méthode décrite ci-après.

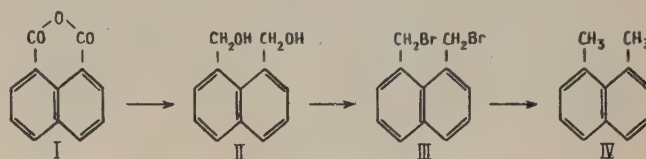
Le diméthyl-1,8 naphtalène a été préparé pour la première fois par Veseley et Sturza [41] à partir du dibromo-1,8 naphtalène. Par cette méthode, qui est extrêmement laborieuse en raison de la séparation difficile des isomères auxquels conduit la bromuration du naphtalène, ces auteurs l'ont décrit comme étant un liquide, donnant un picrate de P. F. : 143°.

Linstead et coll. [42], en effectuant par la suite sa synthèse à partir de l'acide o-toluique, en 11 étapes, ont obtenu un solide fondant à 63°.

Dernièrement, Smith et coll. [40] reprirent et simplifièrent la méthode de Linstead. Ces derniers trouvent que le point de fusion du diméthyl-1,8 naphtalène est de 62,5-63° et que son picrate fond à 155-156°.

Nous avons effectué [43] la synthèse de cet hydrocarbure par une méthode beaucoup plus simple, en employant comme matière de départ l'un des dérivés les plus facilement accessibles de l'acénaphène : l'anhydride naphtalénique-1,8.

A cet effet, l'anhydride naphtalénique-1,8 (I), préparé par oxydation chromique de l'acénaphène, est réduit à l'aide de l'hydrure d'aluminium et de lithium en dihydroxyméthyl-1,8 naphtalène (II). Cet alcool est bromé par le tribromure de phosphore, et le dibromométhyl-1,8 naphtalène (III) est réduit, à son tour, en diméthyl-1,8 naphtalène (IV) par l'amalgame d'aluminium.



MODE OPÉRATOIRE

1. Dihydroxyméthyl-1,8 naphtalène

On introduit une suspension de 1 g (0,02 mol.) d'hydrure d'aluminium et de lithium dans 300 cm³ d'éther anhydre dans un ballon d'un litre à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome et surmonté d'un réfrigérant protégé de l'humidité et du gaz carbonique par un tube à chlorure de calcium et à chaux sodée.

Entre le ballon et le réfrigérant, on intercale un Soxhlet dans lequel on a mis 4 g (0,02 mol.) d'anhydride naphtalénique, recristallisé dans le dioxane et tamisé au tamis de 90. On porte l'éther à reflux pendant 24 heures. L'anhydride, à cause de sa très faible solubilité, ne passe pas entièrement en solution, et, en effet, on récupère dans le Soxhlet 2,8 g d'anhydride non dissous, 1,2 g seulement d'anhydride ayant donc pu être réduit. Le produit de la réaction, traité de la façon habituelle, est extrait de nombreuses fois à l'éther. Par évaporation de la solution étherée, on obtient 0,5 g de dialcool brut; Rdt : 45 %. En poursuivant l'extraction en continu on récupère de faibles quantités d'anhydride n'ayant pas réagi. Le dialcool, recristallisé dans l'eau ou mieux dans l'alcool, se présente sous forme de longues aiguilles blanches, fondant à 154-155°.

Il est sublimable, peu soluble dans l'éther, le benzène et l'hexane, soluble dans l'alcool.

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour C ₁₂ H ₁₂ O ₂ ...	C % : 76,59;	H % : 6,05
Trouvé	C % : 76,66;	H % : 6,38

Note. — Afin d'améliorer les rendements en dihydroxyméthyl-1,8 naphtalène, nous avons mis en œuvre, au lieu de l'anhydride naphtalénique-1,8

lui-même, le diester méthylique correspondant, le dicarbométhoxy-1,8 naphthalène.

L'emploi de cet ester, qui est assez soluble dans l'éther, conduit à des rendements presque quantitatifs à la réduction, et d'autre part facilite l'obtention de quantités plus importantes de dihydroxyméthyl-1,8 naphthalène.

Le dicarbométhoxy-1,8 naphthalène est préparé d'après la méthode de Behr-Dorp [44] par action, en tube scellé, de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent de l'acide naphthalène-1,8 dicarboxylique. On le purifie par recristallisation dans l'alcool.

On effectue la réduction en se servant d'un appareillage analogue à celui décrit ci-dessus mais sans le Soxhlet.

Une solution de 1,2 g de dicarbométhoxy-1,8 naphthalène dans 100 cm³ d'éther absolu, est versée goutte à goutte par l'ampoule à brome, dans une suspension de 1,5 g d'hydrure d'aluminium et de lithium dans 50 cm³ d'éther. Après la fin de l'addition le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant trois heures.

On décompose ensuite l'excès de LiAlH_4 par addition d'eau et on dissout l'alumine précipitée par addition d'acide sulfurique à 10 %.

Le mélange est ensuite décanté et la couche aqueuse extraite de nombreuses fois à l'éther (une extraction en continu conviendrait mieux pour cette opération). Les extraits étherés réunis sont séchés sur sulfate de sodium et l'éther est évaporé.

On obtient ainsi 0,9 g de dihydroxyméthyl-1,8 naphthalène brut qui fond à 152-153°. Rendement : 90 %.

2. Dibromométhyl-1,8 naphthalène

2,5 g (0,014 mol.) de dihydroxyméthyl-1,8 naphthalène, en suspension dans 250 cm³ d'éther anhydre, sont traités par une solution de 2,6 g (0,01 mol.) de tribromure de phosphore dans 50 cm³ d'éther que l'on ajoute goutte à goutte, sous agitation mécanique. L'addition de tribromure de phosphore terminée, l'agitation est maintenue pendant une heure, à la température ordinaire et pendant une heure, au reflux. La solution étherée est versée dans l'eau, lavée avec une solution de bicarbonate de sodium et séchée. Par évaporation de l'éther, on recueille 3,2 g de dibromométhyl-1,8 naphthalène. Rendement : 75 %.

Après deux recristallisations dans l'éther, le produit se présente sous forme de paillettes blanches fondant à 129-130°.

Dosage de brome :

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2$	Br % : 50,95
Trouvé	Br % : 49,98

3. Diméthyl-1,8 naphthalène

Une solution de 3,1 g de dibromométhyl-1,8 naphthalène dans 150 cm³ d'éther est versée sur 20 g d'amalgame d'aluminium, recouverts par 100 cm³ d'éther humide. On abandonne au repos pendant une heure, à température ordinaire et sèche sur sulfate de soude. Par évaporation de l'éther, on obtient une huile qui se prend en masse au bout de quelque temps, et qui est constituée par le diméthyl-1,8 naphthalène brut (rendement presque quantitatif). Après plusieurs recristallisations dans l'alcool méthylique, on obtient des cristaux blancs fondant à 62-63°.

Le picrate (aiguilles jaune orangé) fond à 155-156°.

Ces deux données sont conformes aux indications fournies par Smith et ses collaborateurs [40].

6. Triméthyl-1,4,8 naphthalène

Ce dérivé triméthylé du naphthalène n'a pas encore, à notre connaissance, été décrit dans la littérature.

Nous avons effectué la synthèse à partir du bromo-5 acénaphène par la suite des réactions présentées à la page 39.

MODE OPÉRATOIRE

I. Bromo-4 dicarbométhoxy-1,8 naphthalène

L'anhydride bromo-4 naphthalénique-1,8 (II) obtenu de la façon habituelle, à partir du bromo-5 acénaphène, par oxydation à l'aide du bichromate de sodium, est transformé en sel d'argent, par action du nitrate d'argent sur une solution aqueuse du sel de sodium. Le sel d'argent est ensuite séché à l'étuve et pulvérisé. 15 g de celui-ci sont chauffés avec un excès d'iodure de méthyle, au bain-marie, pendant trois heures en tube scellé.

Le produit de la réaction est introduit dans un ballon et, après évaporation de l'iodure de méthyle en excès, extrait par l'alcool à chaud, jusqu'à épuisement. Les filtrats alcooliques abandonnent par refroidissement 9,3 g de bromo-4 dicarbométhoxy-1,8 naphthalène (rendement : 95 %). Recristallisé dans l'alcool, il se présente sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 86-87°.

II. Bromo-4 dihydroxyméthyl-1,8 naphthalène

On verse une suspension de 13,6 g (0,042 mol.) de III dans 200 cm³ d'éther au moyen d'une ampoule à brome, dans une suspension de 3 g

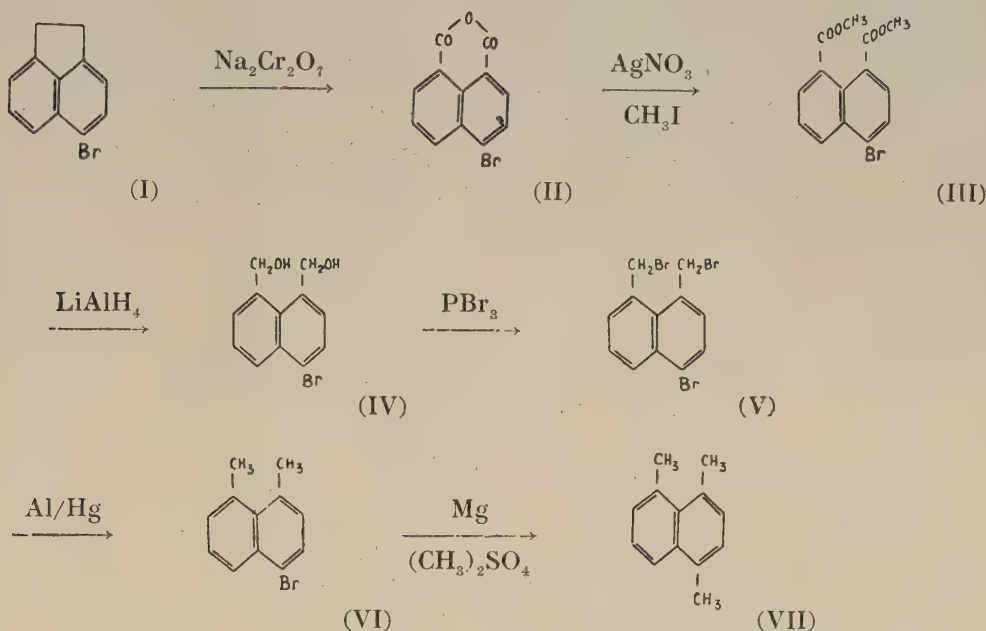
(0,042 mol. + 100 % d'excès) d'hydruure de lithium et d'aluminium dans 150 cm³ d'éther, contenue dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux.

Le mélange est alors chauffé à reflux pendant trois heures, et traité ensuite de la façon habituelle à l'eau et à l'acide sulfurique à 10 %. Un solide blanc précipite que l'on filtre et sèche (6,0 g). C'est le bromo-4 dihydroxyméthyl-1,8 naphtalène (F : 157-158°). Le filtrat (eau + éther) est décanté et la couche aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther. Les extraits étherés sont réunis et séchés

sur sulfate de sodium. Par évaporation de l'éther et avant d'aller à sec, on obtient encore 2,6 g de IV fondant à 154°. (De faibles quantités de produit brut sont en plus recueillies en évaporant jusqu'à sec et en recristallisant le résidu dans l'alcool.)

En définitive, nous avons obtenu IV avec des rendements de l'ordre de 86 %.

Le bromo-4 dihydroxyméthyl-1,8 naphtalène, recristallisé deux fois dans l'alcool se présente sous forme de cristaux blancs, fondant à 159-160°.



DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour C ₁₂ H ₁₁ O ₂ Br	C % : 53,93;	H % : 4,12
Trouvé	C % : 53,86;	H % : 4,13
	53,94	4,19

Dosage de brome :

Calculé	Br % : 29,99
Trouvé	Br % : 30,11 et 30,17

Note. — Lors d'autres expériences de réduction du III en IV, nous avons observé la formation, au moment de l'hydrolyse du complexe de la réduction, d'un précipité blanc volumineux, qui est un mélange de dialcool cherché et de l'aluminate de lithium.

Dans ce cas, la meilleure façon de récupérer le produit de la réaction est de procéder à l'épuisement de ce précipité par traitement à l'alcool à chaud.

C'est ainsi qu'en opérant sur 50 g de III, nous avons obtenu par un tel traitement du précipité formé, 22,5 g de dialcool très pur. L'extraction de la partie aqueuse à l'éther ne fournit que 6,5 g supplémentaires de dialcool (rendement : 70 %).

III Bromo-4 dibromométhyl-1,8 naphtalène

Dans un ballon de deux litres à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on chauffe à reflux 29 g de IV en suspension dans 800 cm³ de benzène anhydre. Une grande partie de celui-ci se dissout.

On ajoute alors, par l'ampoule, en refroidissant, 300 cm³ d'éther anhydre, et on laisse revenir le mélange à la température ordinaire. 22 g de tribromure de phosphore (soit un excès de 10 %) dilué avec 50 cm³ d'éther, sont ensuite ajoutés goutte à goutte et le mélange est abandonné au

repos pendant une demi-heure. La réaction est terminée par chauffage au reflux pendant une heure.

En opérant de cette façon on obtient une solution tout à fait limpide, c'est-à-dire que l'on évite la formation en faibles quantités d'un solide (F : 227 [alcool]) dont nous n'avons pas pu déterminer la constitution et qui accompagne la bromuration quand on travaille uniquement en milieu étheré.

Le mélange réactionnel est ensuite versé dans l'eau glacée, la couche benzène-éther est décantée et la couche aqueuse extraite de nouveau à l'éther. Les extraits réunis sont lavés au bicarbonate de sodium, de nouveau à l'eau et finalement séchés sur sulfate de sodium. Par évaporation des solvants on obtient 37 g d'un solide blanc, qui fond à 120°.

Ce corps recristallisé deux fois dans l'alcool fond à 121°. C'est le bromo-4 dibromométhyl-1,8 naphthalène, que l'on a ainsi obtenu avec des rendements de l'ordre de 90 %.

Dosage de brome :

Calculé pour $C_{12}H_9Br_3$ Br % : 61,08
 Trouvé Br % : 60,61 et 60,55

IV. Bromo-4 diméthyl-1,8 naphthalène

Une solution de 37 g de bromo-4 dibromométhyl-1,8 naphthalène dans un litre environ d'éther, est versée sur 100 g d'amalgame d'aluminium recouverts par 300 cm³ d'éther humide. On abandonne au repos pendant 24 heures, puis filtre, lave plusieurs fois à l'éther, et sèche sur sulfate de sodium.

Par évaporation de l'éther on obtient une huile légèrement colorée en jaune que l'on fractionne sous vide.

On recueille au début, vers 120°/3 mm, de faibles quantités (0,3 g environ) d'un solide blanc fondant à 60° et qui est du diméthyl-1,8 naphthalène, provenant vraisemblablement d'un départ du brome nucléaire au cours de la réduction.

Ensuite, et à 151-152°/3 mm on recueille 15 g d'un liquide qui se prend en masse au bout de quelques heures. C'est le bromo-4 diméthyl-1,8 naphthalène que l'on a ainsi obtenu avec un rendement de 70 % (F. : 27°).

Dosage de brome :

Calculé pour $C_{12}H_{11}Br$ Br % : 34,04
 Trouvé Br % : 33,42

V. Triméthyl-1,4,8 naphthalène

On prépare d'abord le dérivé organomagnésien mixte du bromo-4 diméthyl-1,8 naphthalène. A cet effet, 9 g (0,038 mol.) de ce dérivé bromé additionnés de 1,5 g (0,013 mol.) de bromure d'éthyle, sont dissous dans un mélange de 200 cm³ d'éther anhydre et de 40 cm³ de benzène. Cette solution est versée goutte à goutte sur 1,5 g (0,051 at. + 25 % d'excès) de magnésium, contenu dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux. La réaction est amorcée par un cristal d'iode et un peu de bromure d'éthyle.

Pendant la durée (une heure) de l'addition de l'halogénure, la réaction est constamment accélérée par chauffage extérieur. Le reflux est continué pendant trois heures encore après la fin de l'addition de l'halogénure.

L'organomagnésien mixte formé est coloré en jaune brun.

On ajoute alors, sous agitation, par l'ampoule goutte à goutte, une solution de 25 g (0,2 mol.) de sulfate de diméthyle dans un mélange de 25 cm³ d'éther et de 25 cm³ de benzène. La réaction est très exothermique. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé au reflux pendant deux heures, l'éther évaporé au bain-marie et de nouveau soumis au reflux pendant une heure encore.

Le complexe gélatineux formé est ensuite décomposé de la façon habituelle, par la glace et l'acide sulfurique à 20 %. La couche benzénique est décantée et la couche aqueuse extraite plusieurs fois à l'éther. Les extraits réunis sont lavés à l'eau et séchés sur sulfate de soude. Après évaporation des solvants, on obtient une huile que l'on distille sous vide.

On recueille ainsi 5 g de triméthyl-1,4,8 naphthalène.

Eb : 118-120°/5 mm. Rendement : 77 %.

Recristallisé deux fois dans le méthanol, il se présente sous forme d'écaillés blanches magnifiques fondant à 58-59°.

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Calculé pour $C_{13}H_{14}$... C % : 91,70; H % : 8,30
 Trouvé C % : 90,64; H % : 8,13

Son picrate, cristaux de couleur rouge orangé (alcool) fond à 144°.

Dosage d'azote :

Calculé pour $C_{19}H_{17}O_7N_3$... N % : 10,52
 Trouvé N % : 10,53

7. Méthyl-5 acénaphène

Ce corps a été préparé par Fieser [45] à partir de l'acénaphène-5 aldéhyde par réduction à l'hydrate d'hydrazine.

Nous l'avons préparé à partir du bromo-5 acénaphène par condensation de son organomagnésien mixte avec le sulfate de méthyle, selon la technique déjà décrite.

Il a été purifié par distillation, recristallisation dans l'alcool, sublimation et une nouvelle recristallisation. Il fond alors à 94-95°.

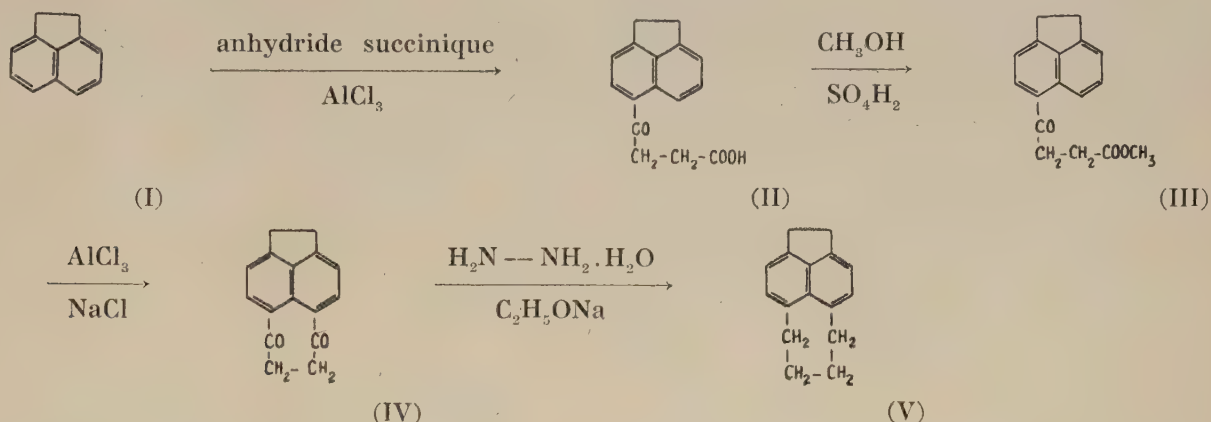
8. Péritytraméthylène acénaphène

Ce composé a été préparé suivant les indications de Fieser et Peters [34]. Son spectre d'absorption

dans l'U.V. n'a pas encore, à notre connaissance, été décrit.

Le point de départ de cette synthèse est l'acénaphène, qui, par condensation, d'après la méthode de Friedel-Crafts, avec l'anhydride succinique, conduit à l'acide β -acénaphthoyl-5 propionique (II). Son ester méthylique (III) est ensuite cyclisé, par le chlorure de sodaluminium en péri-succinoyl-acénaphène (IV), lequel est ensuite réduit par la méthode de Wolff-Kishner, en péritytraméthylène acénaphène V, par chauffage avec de l'hydrate d'hydrazine, en présence d'éthylate de sodium à 160°.

Voici la suite des réactions qui conduisent à cet hydrocarbure :



Le péritytraméthylène acénaphène ainsi obtenu, a été purifié par distillation, recristallisation dans l'éther de pétrole et sublimation.

CONCLUSIONS

Le travail que nous venons d'exposer apporte une contribution à l'étude de la chimie de l'acénaphène.

Nous avons effectué plus particulièrement :

A. La synthèse de quelques nouveaux dérivés bromés de l'acénaphène.

B. La préparation de quelques acides acénaphthéniques dans le but de mettre en évidence l'intérêt que le noyau acénaphthénique pourrait présenter dans le domaine des hormones végétales.

C. La synthèse, à partir de l'acénaphène, de quelques dérivés nouveaux du tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène, dans le but initial d'arriver à des composés pouvant présenter une activité pharmacodynamique, plus spécialement comme œstrogènes.

D. Une étude de l'influence sur les propriétés spectrales de la position des groupements alcoylés dans la molécule de quelques hydrocarbures polynucléaires, plus particulièrement dans le cas des positions α et péri des dérivés polyméthyléniques du naphthalène et de l'acénaphène.

Les résultats obtenus au cours de ce travail peuvent être résumés comme suit :

1° Dans le domaine des dérivés bromés de l'acénaphène, nous avons pu tirer les conclusions suivantes, en ce qui concerne la réactivité des diverses positions de la molécule de l'acénaphène vis-à-vis des réactions d'oxydation et de bromuration :

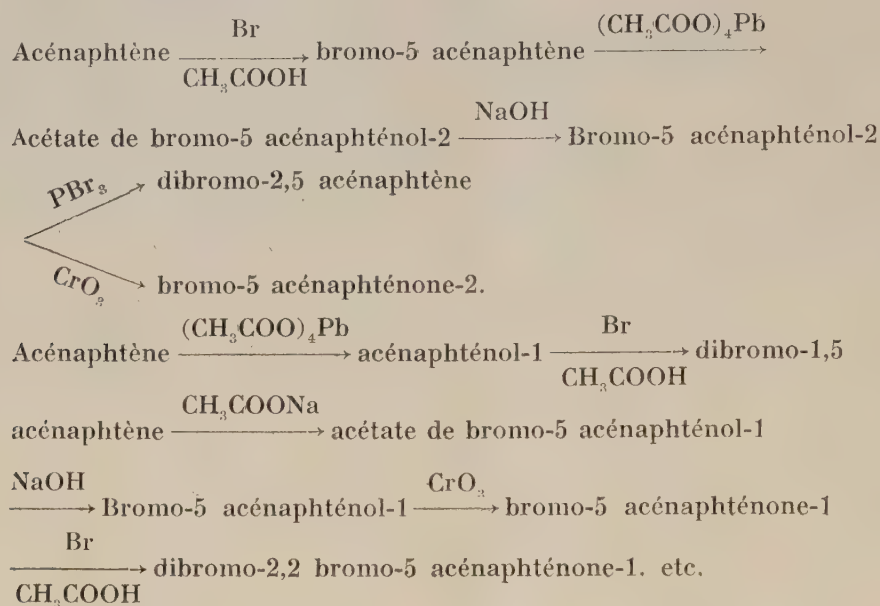
a) L'existence d'un atome de brome dans le noyau, en position péri, oriente l'action de l'oxydation par le tétracétate de plomb (remplacement d'un atome d'hydrogène du groupe méthylène par un groupe hydroxyle) vers le groupe méthylénique se trouvant lié au noyau *benzénique* qui porte déjà l'atome de brome.

b) Inversement lorsqu'on brome la molécule de l'acénaphène déjà oxydée (exemple : l'acénaphté-

nol-1, ses éthers-oxydes, etc.) dans le noyau, l'atome de brome s'introduit dans le noyau *benzénique* voisin de celui qui porte le groupe méthylène substitué. De cette façon, en alternant les réactions d'oxydation et de bromuration de l'acénaphène, nous avons pu préparer divers dérivés bromés acénaphéniques, dans lesquels l'atome de brome occupe la position 6 ou 5 et à partir

desquels on peut obtenir quelques composés plus complexes (comme par exemple le bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène, etc.) dans lesquels la position du brome nucléaire peut varier.

Nos études ont porté plus particulièrement sur les réactions suivantes représentées schématiquement :



2° En nous basant sur les propriétés hormonales, déjà établies, des divers acides naphtalène et naphtoxy-acétiques, nous avons préparé quelques acides acénaphéniques présentant des analogies de structure avec ceux du naphtalène.

Nous avons ainsi préparé les acides acénaphéniques suivants :

- Acide bromo-5 acénaphène-1 malonique;
- Acide bromo-5 acénaphène-1 acétique;
- Acide bromo-5 acénaphène-1 propionique;
- Acide acénaphoxy-5 acétique;
- Acide méthoxy-1 acénaphène-5 carboxylique.

L'examen de l'activité physiologique des acides acénaphoxy-5 acétique et bromo-5 acénaphène-1 acétique ainsi que de l'acide acénaphène-1 acétique a montré que ces acides possèdent bien des propriétés phytohormonales. Parmi ceux-ci c'est l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique qui est le plus actif.

3° Un autre groupe de nos recherches a porté sur l'obtention à partir de l'acénaphène de quelques nouveaux dérivés du tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène et plus spécialement des dérivés bromés dans le noyau en position 8.

Ainsi, par cyclisation de l'acide bromo-5 acénaphène-1 propionique, obtenu à partir de l'acide bromo-5 acénaphène-1 acétique par application de la méthode de Arndt-Eistert, et réduction de la cétone correspondante formée, nous avons préparé le bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène.

Par oxydation de son dérivé organomagnésien mixte, nous avons obtenu le phénol correspondant (voir page 26). C'est à partir de ces deux composés que nous avons cherché à atteindre le but de cette partie de nos recherches, qui était la synthèse du composé : hydroxy-8 ceto-5 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène, présentant quelques similitudes de structure avec l'équilénine.

Malheureusement, toutes nos tentatives pour effectuer cette synthèse ont échoué. En effet, le groupe méthylénique n'a pas été attaqué par le tétracétate de plomb, lors des essais de l'oxydation du bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène, et, ne pouvant, pour cette raison, greffer la fonction OH en position 5, nous n'avons pas réussi à conduire la synthèse jusqu'au composé cherché.

Cette même action sur le phénol cité plus haut conduit à des produits non définis et résineux.

Nous avons été ainsi contraint d'arrêter cette partie de nos recherches au stade du phénol, dont d'ailleurs un examen physiologique en cours permettra de fixer l'activité éventuelle.

4° Enfin nous avons complété et terminé ce travail par une étude spectroscopique comparée de quelques dérivés polyméthyléniques du naphthalène et de l'acénaphène, dans le but de constater l'influence sur les propriétés spectrales :

a) De la position des groupements méthyléniques dans la molécule de ces hydrocarbures.

b) Des divers cycles méthyléniques pouvant se fermer (cycle en C5 : acénaphène, cycle à la fois en C5 et en C7 : péritétraméthylène-acénaphène).

De cette étude il ressort que :

1) Pour la position α l'influence du groupement $-\text{CH}_3$ sur le déplacement des bandes d'absorption max est additive et égale pour chaque CH_3 à 25 Å.

2) Lorsque les groupements $-\text{CH}_3$ se placent en position péri, on constate l'existence d'un effet péri, qui se traduit par un décalage de la bande d'absorption max supérieur à celui de l'additivité citée ci-dessus.

Ainsi pour le diméthyl-1,8 naphthalène cet effet se traduit par un incrément égal à 65 Å.

3) Dans le cas de l'acénaphène, de l'hexahydropyrène et du péritétraméthylène acénaphène, dont les $-\text{CH}_2$ des différents ponts méthyléniques du point de vue spectral se comportent comme les groupements $-\text{CH}_3$, on constate également l'existence d'un effet péri, bien qu'inférieur à celui du diméthyl-1,8 naphthalène, et plus précisément :

Effet péri du cycle en C5 :	45 Å
—	— C6 : 47 Å
—	— C7 : 50 Å

Sur la base de ces résultats nous avons été amené à formuler une explication théorique de l'effet péri, différente de celle donnée dernièrement par Clar et Marschalk, au sujet du même effet produit par les halogènes.

De plus, nous avons pu expliquer divers faits expérimentaux concernant l'impossibilité, déjà constatée, d'obtention de l'hydrocarbure acénaphène.

Au cours de ce travail, nous avons préparé les composés suivants qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été signalés :

Acétate de bromo-5 acénaphénol-2; bromo-5 acénaphénol-2; bromo-5 acénaphénone-2; dibromo-2,5 acénaphène; dibromo-1,5 acénaphène; méthoxy-1 bromo-5 acénaphène; acétate de bromo-5 acénaphénol-1; bromo-5 acénaphénol-1; dibromo-2,2 bromo-5 acénaphénone-1; acide bromo-5 acénaphène-1 acétique (et son ester méthylique et son amide); acide bromo-5 acénaphène-1 malonique; acide bromo-5 acénaphène-1 propionique (et son ester méthylique); acide acénaphoxy-5 acétique; acide méthoxy-1 acénaphène-5 carboxylique; céto-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène (son oxime et sa semicarbazone); hydroxy-1 bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène; bromo-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène; hydroxy-8 tétrahydro-1,2,3,4 méthylène-4,5 phénanthrène; dihydroxyméthyl-1,8 naphthalène; dibromométhyl-1,8 naphthalène; bromo-4 dihydroxyméthyl-1,8 naphthalène; bromo-4 dibromométhyl-1,8 naphthalène; bromo-4 diméthyl-1,8 naphthalène; triméthyl-1,4,8 naphthalène.

Nous avons d'autre part préparé par des méthodes nouvelles, les corps suivants :

Acénaphénol-5; bromo-5 acénaphénone-1; méthylène-4,5 phénanthrène; diméthyl-1,8 naphthalène; méthyl-5 acénaphène.

De plus nous avons déterminé les spectres d'absorption dans l'U.V. des composés suivants :

Triméthyl-1,4,8 naphthalène; péritétraméthylène acénaphène; bromo-4 diméthyl-1,8 naphthalène; bromo-5 acénaphène.

Enfin les acides : bromo-5 acénaphène-1 acétique et acénaphoxy-5 acétique ont été essayés du point de vue de leurs propriétés phytohormonales.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ZIEMERMAN et WILCOXON. — *Contr. Boyce Thompson Inst.*, 7, p. 209, 1935.
- [2] DOODS et LAWSON. — *Proc. Royal Soc. London B.*, 125, p. 222, 1938.

- [3] HOCH. — *C. R.*, 205, p. 65, 1937.
- [4] CLAR et MARSCHALK. — *Bull. Soc. Chim.*, p. 433, 1950.
- [5] BLUMENTHAL. — *Ber.*, 7, p. 1095, 1874.

- [6] GRAEBE et GUINSBURG. — *Ann.*, 327, p. 86, 1903.
- [7] NIGHTINGALE et BROOKER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 72, p. 5539, 1950.
- [8] BUU-HOÏ. — *C. R.*, 214, p. 493, 1942.
- [9] GRIGNARD, BELLET et COURTOT. — *Ann. de Chimie* (93), 4, p. 52, 1915.
- [10] D.R.P., 237266; *Br. Fr.*, 807443.
- [11] MORGAN et HARRISSON. — *J. Chem. Soc. Ind.*, 49 T, p. 414, 1930.
- [12] FIESER et CASON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 62, p. 432, 1940.
- [13] *Org. Syntheses*, 21, p. 1, 1941.
- [14] KALOPISSIS. — *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1949.
- [15] MAYER et SIEGLITZ. — *Ber.*, 55, p. 1835, 1922.
- [16] BACHMAN et SHECHAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 63, p. 204, 1941.
- [17] *Synthèses organiques*, vol. II, p. 431, Masson 1949.
- [18] SACHS et MOSEBACH. — *Ber.*, 44, p. 2855, 1911.
- [19] DUFOUR. — *Thèse*, Paris 1949.
- [20] D.R.P. 517264.
- [21] KRUBER. — *Ber.*, 67, p. 1000, 1934.
- [22] FIESER et CASON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 62, p. 1293, 1940.
- [23] BACHMAN et SHECHAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 63, p. 2598, 1941.
- [24] HUANG-MINLON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 68, p. 2487, 1946.
- [25] MILLICKEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 63, p. 41 et 1770, 1941.
- [26] MARCHALK. — XXIII^e Congrès Int. de Chimie Indust. *Chimie et Industrie*, 67, n° 2 bis, p. 361, 1952.
- [27] PESTEMER et MANCHEN. — *Monatshefte für Chemie*, 68, p. 92, 1936.
- [28] KITAÏGORODSKII. — *J. Phys. Chem. U.R.S.S.*, 21, p. 1085, 1947 et 23, p. 1036, 1949.
- [29] LOMBROSO. — *C. R.*, 228, p. 1425, 1949.
- [30] BERTHIER et PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, p. 455, 1949.
- [31] PULLMAN et COLL. — *J. de Chimie Physique et de Physicochimie Biol.*, 48, n° 7-8, p. 356, 1951.
- [32] BERTHIER et PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, p. 289, 1950.
- [33] MAYER et KAUFMANN. — *Ber.*, 53, p. 289, 1920.
- [34] FIESER et PETERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 54, p. 4347, 1932.
- [35] SCHOLL et COLL. — *Ber.*, 62, p. 616, 1929 et 63, p. 2128, 1930.
- [36] *Organic reactions*. — Vol. II, p. 175.
- [37] VELLUZ et COLL. — *Substances naturelles de synthèse*, Masson 1951.
- [38] BADELEY. — *Br. Anglais*, 591610 et *J. Chem. Soc.*, Suppl. n° 1, p. 99, 1949.
- [39] SIEMONS et VIGNAU. — *Bull. Soc. Chim.*, p. 90, 1951.
- [40] SMITH et COLL. — *J. Inst. Petr.*, 33, p. 503, 1947.
- [41] VESELLY et STURZA. — *F. Coll. Csech. Chem. Comm.*, 3, p. 430, 1931.
- [42] LINSTAD et COLL. — *J. Chem. Soc.*, p. 1146, 1937.
- [43] GHILARDI et KALOPISSIS. — *Bull. Soc. Chim.*, p. 217, 1952.
- [44] BEHR et DORP. — *Ann.* 172, p. 276, 1874.
- [45] FIESER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 64, p. 1666, 1942.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RELATIONS ENTRE LA CONSTITUTION CHIMIQUE ET LES PROPRIÉTÉS DES SUBSTANCES TENSIOACTIVES

Vu et approuvé :

Paris, le 28 Mai 1952

Le doyen de la Faculté des Sciences

A. CHATELET

Vu et Permis d'imprimer :

Le recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

